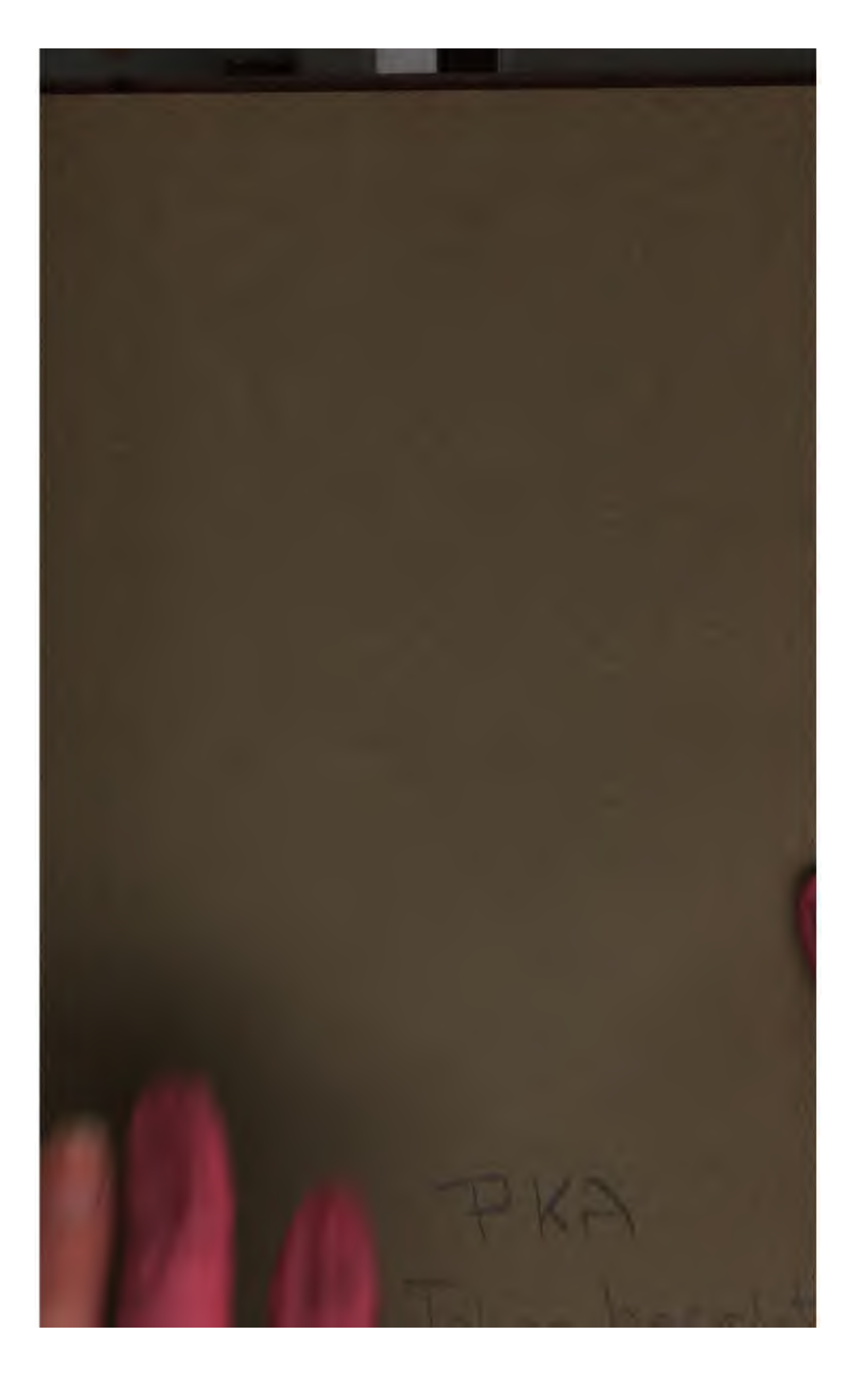







PKA









Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, E. Erdmann, C. Hell,
H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies,
H. Salkowski, G. Schultz

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1882.

Drittes Heft.

Ausgegeben am 7. Juni 1884.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1884.


ASTOR LIBRARY
SEP
30
1887
NEW YORK

crotonsäure, das bei 300° überdestillirt. Durch diese, dem Verhalten der Terebinsäure analoge Reaction erklärt es sich, dafs bei der Darstellung der Isophenylcrotonsäure um so mehr Phenylparaconsäure erhalten wird, je niedriger die Versuchstemperatur liegt. Die Bildung der letzteren Säure ist analog der Aldolbildung aufzufassen : C_6H_5-CHO + COONa-CH_2-CH_2-COONa = C_6H_5-CH(OH)-CH(COONa)-CH_2-COONa; aus diesem neutralen Salz entsteht durch die Essigsäure das saure Salz resp. die Säure, worauf sogleich die Lactonbildung eintritt :

$$C_6H_5\text{-}CH(OH)CH(COONa)\text{-}CH_2\text{-}COOH$$
$$= C_6H_5\text{-}CH(O)\text{-}CH(COONa)\text{-}CH_2\text{-}CO + H_2O.$$

E. Burcker (1) theilte Näheres über die *Benzoylpropionsäure* C_6H_5-CO-$C_2H_4CO_2H$ (2) und ihre Derivate mit. Die Darstellung mufs in der Kälte geschehen, weil in der Wärme der gröfste Theil des Productes verharzt. 10 Thle. Benzol, 1 Thl. Bernsteinsäureanhydrid (3) und 1,5 Thle. Aluminiumchlorid werden mit einander vermischt und nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung (etwa in vier Tagen) allmählich in viel Wasser eingetragen unter Zusatz von Salzsäure. Dem Benzol, welches die neue Säure gelöst enthält, wird dieselbe durch Kalilauge entzogen, dann durch Salzsäure abgeschieden und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen kleinen Prismen enthalten 1 Mol. Wasser, sie gehören nach ihrem optischen Verhalten zum rhombischen System. Aus wasserfreien Lösungsmitteln scheidet sie sich in wasserfreien Blättchen aus. Oberhalb ihres Schmelzpunktes färbt sich die Säure schön orangeroth und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung sehr angenehm riechender, aber zum Husten reizender Dämpfe. Sie ist optisch inactiv. Das *Kaliumsalz* ist eine gummiartige, das *Natriumsalz* eine weifse unkrystallinische

(1) Ann. chim. phys. [5] **26**, 433 bis 463; Bull. soc. chim. [2] **37**, 5. — (2) JB. f. 1881, 832. — (3) Dargestellt durch zweimalige Destillation von Bernsteinsäure; 100 g lieferten 75 bis 80 g Anhydrid (berechnet 84,7 g).

Masse; beide sind in Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Ba . 2H_2O$, wird bei 100° wasserfrei; es ist in Wasser löslich. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Ca . 3H_2O$, bildet schöne prismatische Nadeln des rhombischen Systems. Das *Kobaltsalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Co . 4H_2O$, bildet kleine rothe, zu Warzen vereinigte Krystalle, die beim Erhitzen blau werden und sich leicht in Wasser lösen. Das *Kupfersalz* ist ein unlöslicher blaugrüner, nach kurzer Zeit krystallinisch werdender Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in ein basischeres bläuliches Salz übergeht. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_3Ag$, ist ein weifser, käsiger, höchst lichtempfindlicher Niederschlag, der sich in heifsem Wasser löst und daraus in federbartartig vereinigten Nadeln krystallisirt. Das *Bleisalz* ist ein weifser, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag, der sich in heifsem Wasser löst. Das *Mercurosalz* ist eine weifse, das *Ferrisalz* eine fleischfarbene Fällung. Der *Aethyläther* schmilzt bei 30 bis 32° und siedet bei 160°, nimmt jedoch schon unterhalb dieser Temperatur eine blutrothe Farbe an und zersetzt sich wenig oberhalb 160°. Er wird schon durch kochendes Wasser verseift; beim Erkalten scheidet sich die freie Säure in schönen Nadeln aus. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird die Säure in *Benzoësäure* und *Propionsäure* gespalten; ebenso durch Oxydation mit Salpetersäure, chroms. Kali und Schwefelsäure oder Chromsäure. Nascirender Wasserstoff führt sie in *Benzhydrylpropionsäure*, $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5-CH(OH)C_2H_4COOH$ über; am schnellsten verläuft die Reaction mit Natriumamalgam, geht dann jedoch leicht weiter zur Bildung von Benzylpropionsäure (siehe unten), langsamer in alkoholischer Lösung durch Zink und zeitweilig zugefügte Salzsäure. Letztere Darstellung ist beendigt, sobald sich weifse Flocken bilden; man filtrirt, verdampft den Alkohol und löst den Rückstand in Kalilauge. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Ansäuern mit Salzsäure und Aufnehmen in Aether als ein sich schnell bräunendes Oel erhalten, das nach mehrmaliger Wiederholung der Ueberführung in Salz und Ausscheidung durch Säure beim Stehen unterhalb 15° theilweise krystallisirt. Ab-

gepreſst und nochmals aus Alkohol, Aether oder Chloroform krystallisirt bildet die Benzhydrylpropionsäure kleine, scheinbar rhombische Krystalle, welche bei 30 bis 31° zu einer sich an der Luft schnell bräunenden Flüssigkeit schmelzen. Sie ist in obigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, wenig löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser; die Lösungen hinterlassen sie stets als ein Oel, das erst nach gewisser Zeit bei nahezu 0° erstarrt. Die Säure ist optisch inactiv. Sie beginnt bei 230 bis 235° zu sieden und verwandelt sich, einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, in ein lactidartiges *Anhydrid*, $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5-CH(O)-C_2H_4-CO$. Dasselbe bildet rhombische Tafeln, ist fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Chloroform, etwas mehr in Aether; in Ammoniak und Alkalien löst es sich äuſserst langsam zu Salzen der Benzhydrylpropionsäure. Letztere ist einbasisch. Die *Alkalisalze* sind gummiartige Massen. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca . 3H_2O$, mittelst Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirt in kleinen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Warzen. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba . H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit Barythydrat erhalten, bildet dünne gelbliche, anscheinend krystallinische Platten. Aus seiner Lösung wurde das *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}O_3Ag$, als weiſser käseartiger Niederschlag erhalten, der sich am Lichte violett färbt, aus siedendem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. Oxydationsmittel führen die Benzhydrylpropionsäure in Benzoylpropionsäure und deren Oxydationsproducte über, Chromylchlorid scheint Salicylaldehyd zu erzeugen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° wird sie zu *Benzylpropionsäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, reducirt. Diese bildet (in wahrscheinlich nicht ganz reinem Zustande) eine gelbliche, gegen 220 bis 225° siedende Flüssigkeit, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heiſsem, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

H. v. Pechmann (1) versuchte, analog der Bildung von Anthrachinon aus o-Benzoylbenzoësäure, den Uebergang zum

(1) Ber. 1882, 881; Monit. scientif. [3] **12**, 644.

Naphtochinon von der *Benzoylacrylsäure*, C_6H_5–CO–CH=CH–COOH, zu bewirken. Die Säure wird durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Maleïnsäureanhydrid und Benzol dargestellt und durch Krystallisiren aus kochendem Wasser in weifsen, atlasglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 64° schmelzen, Krystallwasser enthalten und zum zweitenmal bei 96 bis 97° schmelzen. Aus Benzol oder Toluol krystallisirt schmilzt sie bei 99°. In den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser und Ligroïn, ist sie leicht löslich. Durch Erwärmen mit Alkalien oder kohlens. Alkalien wird sie in Acetophenon und Glyoxylsäure resp. Glycolsäure und Oxalsäure gespalten, mit Phenol und Schwefelsäure giebt es einen rothen Farbstoff. Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln konnte zwar bisher nicht *Naphtochinon* erhalten werden, aber eine damit *isomere* Verbindung $C_{10}H_6O_2$. Dieselbe wird am besten dargestellt, indem man die Säure mit 1 bis 2 Thln. Essigsäureanhydrid einige Zeit am Rückflufskühler kocht, oder im geschlossenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt, bis eine reichliche Ausscheidung glänzender rother Nadeln und Blättchen stattgefunden hat; diese werden von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen mit Eisessig, Alkohol und Aether befreit. Die Verbindung ertheilt den meisten Lösungsmitteln eine rosenrothe Färbung, ohne beträchtlich gelöst zu werden; die Lösung in Benzol zeigt goldgelbe Fluorescenz. Aus siedendem Xylol krystallisirt sie in rothen schimmernden Blättchen. Sie schmilzt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure und sublimirt oberhalb 270° in rothen Blättchen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich allmählich mit kornblumenblauer Farbe, die beim Erhitzen in Roth übergeht. In Alkalien ist sie unlöslich, in alkoholischem Kali mit rother Farbe löslich. Durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge oder Essigsäure entstehen farblose Körper. Durch Destilliren über Zinkstaub wird ein *Kohlenwasserstoff*, der sich mit Pikrinsäure verbindet, erhalten, durch Erhitzen mit sehr wenig Zinkstaub dagegen ein in gelben Nadeln sublimirender Körper, der denselben Kohlen- und Wasserstoffgehalt wie der rothe, aber andere Eigenschaften besitzt.

— Mit *Brom* in Chloroformlösung verbindet sich die *Benzoylacrylsäure* zu einem, aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 135° schmelzenden Krystallen sich ausscheidenden Körper; beim Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff eine mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung von stechendem Geruch, welche feine gelbe, bei 100 bis 101° schmelzende Nädelchen bildet. — *p-Toluylacrylsäure*, $CH_3-C_6H_4-CO-CH=CH-CO_2H$, aus Maleïnsäureanhydrid und Toluol durch Aluminiumchlorid erhalten, bildet bei 138° schmelzende Blättchen und gleicht in allen Eigenschaften der Benzoylacrylsäure. Mit Essigsäureanhydrid sowie auch für sich erhitzt liefert sie einen rothen Körper, der sich von dem oben beschriebenen kaum unterscheidet. — *Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$, nach Burcker (1) dargestellt, destillirt theils unzersetzt, theils unter Bildung eines rothen Körpers. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes, bei 91° schmelzendes, gemischtes Säureanhydrid; bei längerem Kochen entsteht eine rothe Flüssigkeit. Längeres Kochen mit 50 procentiger Essigsäure und Zinkstaub führt die Benzoylpropionsäure in einen schön krystallisirenden Körper über, der bei 165° schmilzt und in Alkalien nicht löslich ist; mit Natriumamalgam wurde nicht die von Burcker (2) beschriebene Benzhydrylpropionsäure, $C_6H_5-CH(OH)CH_2-CH_2-CO_2H$, sondern deren inneres Anhydrid, das schon von Fittig (3) erhaltene *Phenylbutyrolacton*, $C_6H_5-\overline{CH-CH_2-CH_2-CO-O}$, gewonnen. Dasselbe bildet eine krystallinische Masse, welche bei 34 bis 35° schmilzt und oberhalb 300° destillirt; es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, aus dem es sich in Oeltröpfchen abscheidet, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Verdünnte Alkalien lösen es erst beim Kochen allmählich; beim Ansäuern fällt ein Oel

(1) JB. f. 1881, 832. — (2) Dieser JB. S. 961. — (3) Ann. Chem. **208**, 121; dieser JB. S. 958.

aus, das sich in kalter Sodalösung wieder löst, nach längerem Stehen jedoch, oder einige Minuten langem Kochen darin unlöslich geworden ist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Lacton in einen festen Körper von sauren Eigenschaften verwandelt. — *Benzoylcrotonsäure*, $C_6H_5CO-C(CH_3)=CH-CO_2H$, wird mittelst Citraconsäureanhydrid nach der Friedel-Crafts'schen Methode gewonnen; sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Durch Kochen mit Barytwasser wird sie in Propiophenon und Glyoxylsäure gespalten.

C. A. Bischoff und A. Emmert (1) untersuchten die Einwirkung des *Ammoniaks* auf *Benzylmonochlormalonsäureäther* (2). Ammoniak wird von demselben nicht absorbirt, auch findet keine Ausscheidung statt. Eine Mischung des Aethers mit alkoholischem Ammoniak scheidet innerhalb drei Tagen ebenfalls nichts ab; beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt ein krystallinischer farbloser Rückstand von *Monochlorbenzylmalonylamid*, $CCl(C_7H_7)(CONH_2)_2$; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet dasselbe weifse, zu Warzen vereinigte, in Wasser unlösliche Krystallnadeln, welche unter vorherigem Entweichen gegen 80° schmelzen, bei 180° sich bräunen und bei 210 bis 220° sich zersetzen. Wird eine Mischung von Chlorbenzylmalonsäureäther und alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich sogleich Chlorammonium aus, die Lösung enthält einen krystallisirbaren chlorfreien, aber schwefel- und stickstoffhaltigen Körper. Auch beim Erhitzen der Mischung auf 150° wird Salmiak gebildet.

F. Tiemann und R. Kraaz (3) haben folgende Derivate der *Homoferulasäure* (4) beschrieben. *Hydrohomoferulasäure*, $C_6H_3[CH_2-CH(CH_3)-COOH]_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OH)_{[4]}$, wird durch Erhitzen von Homoferulasäure mit Wasser und Natriumamalgam erhalten und durch Krystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt.

(1) Ber. 1882, 1112. — (2) JB. f. 1880, 887. — (3) Ber. 1882, 2070. — (4) Dieser JB. S. 706.

Sie ist auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich und schmilzt bei 114 bis 115°. Eine zweiprocentige Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Silbernitrat einen weifsen, beim Erhitzen sich schwärzenden, mit Kupfersulfat einen grüngelben, mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag, welcher auch in stark verdünnten Lösungen entsteht. *Methylhomoferulas. Methyläther (dimethylhomocaffees. Methyläther)* entsteht durch sechsstündiges Erhitzen im Wasserbade von 1 Mol. Homoferulasäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodmethyl und bildet farblose, bei 65 bis 66° schmelzende Blättchen. Durch Verseifen desselben mit Kalilauge wird *Methylhomoferulasäure (Dimethylhomocaffeesäure)*, $C_6H_3[CH=C(CH_3)-COOH, (OCH_3)_2]$, gewonnen, welche aus siedendem Wasser in zarten weifsen Spiefsen vom Schmelzpunkt 140 bis 141° krystallisirt, sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser löst. Eine zweiprocentige Ammoniumsalzlösung giebt mit Silbernitrat ein weifses *Silbersalz*, $C_{12}H_{13}O_4Ag$, das sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren läfst, mit *Kupfersulfat* einen hellgrünen, mit *Zinksulfat* einen weifsen, aus feinen Nadeln bestehenden, mit *Bleiacetat* einen weifsen, beim Erhitzen verharzenden Niederschlag. *Methylhydrohomoferulasäure*, $C_6H_3[CH_2-CH(CH_3)COOH, (OCH_3)_2]$, entsteht aus der vorigen Säure durch Natriumamalgam und bildet eine graue, bei 58 bis 59° schmelzende, in allen Lösungsmitteln leicht lösliche Krystallmasse. Das *Silbersalz* ist ein weifser käsiger, das *Kupfersalz* ein schön grüner Niederschlag, das *Bleisalz* ballt sich beim Erhitzen zusammen.

A. Fittig und H. W. Jayne (1) kamen, indem Sie die S. 961 erwähnte Auffassung allgemein auf den Verlauf der Perkin'schen Synthesen anwenden, zu dem Schlufs, dafs sich bei denselben als ursprüngliches Product *Oxysäuren* bilden und dafs somit auch secundäre Säuren der Reaction unterliegen können. Sie fanden denselben durch das Verhalten der *Isobuttersäure* bestätigt. Eine Mischung von Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobutters. Natron, 3 bis 4 Stunden

(1) Ann. Chem. **216**, 115.

auf dem Wasserbad erwärmt, lieferte neben wenig Butenylbenzol die erwartete *Phenyloxypivalinsäure*, $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5$–$CH(OH)$–$C(CH_3)_2COOH$ (1). Sie krystallisirt in glänzenden, bei 134° schmelzenden Nadeln, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff. Sie zerfällt bei 150° unter stürmischer Reaction in Kohlensäure und *Butenylbenzol* (Siedepunkt 183 bis 186°); ihre Bildung mufste daher übersehen werden, so lange die Reaction bei hoher Temperatur ausgeführt wurde (2).

E. Boessneck (3) stellte durch Erwärmen von α-Naphtoylchlorid mit Quecksilbercyanid im Wasserbade und Ausziehen der Reactionsmasse mit Aether *αNaphtoylcyanid*, $C_{10}H_7COCN$, dar. Dasselbe krystallisirt aus Aether in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 101°, welche durch Zersetzung mit Alkalien, Ammoniak und Anilin die entsprechenden Naphtoylderivate unter Entwickelung von Cyanwasserstoff geben. Mit Salzsäure gesättigter Eisessig löst die Verbindung langsam und scheidet nach einigen Tagen *α-Naphtoylformamid*, $C_{10}H_7CO$–$CONH_2$, aus, welches aus Alkohol in weifsen, oft mehrere Centimeter langen Nadeln krystallisirt, bei 151° schmilzt und sich in Alkalien erst beim Erhitzen löst. Durch Kochen desselben mit alkoholischem Kali wird *α-Naphtoylameisensäure* erhalten, welche aus der ätherischen Lösung als Syrup hinterbleibt, der im Exsiccator zu farblosen Blättchen erstarrt. Das amorphe, durch Fällung erhaltene *Silbersalz* entsprach der Formel $C_{10}H_7CO$–$COOAg$.

E. Buri (4) hat gefunden, dafs bei der Behandlung von Piperinsäure mit Wasser und Natriumamalgam neben der bisher bekannten (5) *(α-)Hydropiperinsäure* kleinere Mengen einer isomeren (β-)Säure in dem Falle entstehen, wenn die alkalische Reaction der Flüssigkeit nicht durch Säurezusatz abgestumpft

(1) Bezüglich der an zwei Stellen, a. a. O. S. 119 und später S. 126, gebrauchter Namen „Phenylpivalinsäure" resp. „Phenyloxyisobuttersäure" vgl. die „Berichtigungen" S. 356. — (2) Perkin, JB. f. 1879, 614. — (3) Ber. 1882, 3065. — (4) Fittig, Ann. Chem. **216**, 171. — (5) JB. f. 1874, 656.

wird. Dementsprechend wird die α-Säure durch mehrstündiges Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge in die β-Säure verwandelt, nicht aber durch längeres Erhitzen für sich oder mit Wasser. *β-Hydropiperinsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, krystallisirt aus starkem Alkohol in kurzen dünnen Nadeln, aus verdünntem in längeren Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 131°. Sie ist in allen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als die α-Säure. Das *Calciumsalz* ist dem der α-Säure sehr ähnlich. Am meisten eignet sich zur Trennung das *Ammoniumsalz*, dessen dünne Nadeln beträchtlich leichter löslich sind als das der α-Säure. Brom wirkt auf β-Hydropiperinsäure, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, in anderer Weise ein, als auf die α-Säure. Während diese ein Dibromid (Dibrompiperhydronsäure) liefert, geht jene unter Bromwasserstoffentwickelung in *Monobrom-β-Hydropiperinsäure*, $C_{12}H_{11}BrO_4$, über, welche sich als sandiges Pulver ausscheidet. Aus Benzol krystallisirt sie in gestreiften Blättchen, die bei 170 bis 171° ohne Zersetzung schmelzen. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in der Wärme geht sie in die gesättigte *Piperhydronsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, über, welche auf demselben Wege auch, wiewohl viel schwieriger, aus der β-Hydropiperinsäure, gar nicht aus der α-Säure zu erhalten ist. Die Piperhydronsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen dünnen Tafeln, die bei 96° schmelzen. Das *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca . H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich und krystallisirt daraus in sehr kleinen undeutlichen Kryställchen.

S. L. Penfield (1) beschrieb die aus Benzaldehyd, brenzweins. Natron und Essigsäureanhydrid erhaltene Säure $C_{12}H_{12}O_4$ (2), welche Er *Phenylhomoparaconsäure* nennt, genauer. Sie bildet blätterige Krystalle, ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{11}O_4Ag$, scheidet sich aus den vermischten Lösungen des Ammoniaksalzes und Silbernitrat allmählich in kleinen, in Wasser ziemlich löslichen Krystallen aus. Beim Kochen der Säurelösung mit kohlens. Kalk und Baryt entstehen schon die Salze

(1) Fittig, Ann. Chem. **216**, 119. — (2) JB. f. 1881, 837.

der zweibasischen *Phenylhomoitamalsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$: das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{12}O_5Ca . 3 H_2O$, bildet nadelförmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle; das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{12}O_5Ba . 2 H_2O$, gleicht dem Calciumsalz; das *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$, ist ein käsiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Das durch Zersetzung der Phenylhomoparaconsäure erhaltene *Phenylbutylen* $C_{10}H_{12}$ zeigt, mit den bekannten Phenylbutylenen verglichen, die meiste Aehnlichkeit mit dem Phenylbutylen von Aronheim (1).

F. Sestini und L. Danesi (2) erhielten durch Erhitzen von *Photosantonsäure* im Bleibade in einem Strome von Wasserstoff oder Kohlensäure außer flüssigen Kohlenwasserstoffen einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 94,5°, der sich als *Pyrophotosantonsäure* $C_{14}H_{20}O_2$ erwies, aus der Photosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden. Dieselbe ist eine einbasische Säure und bildet krystallisirbare Salze, z. B. das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{19}O_2)_2Ba$. Durch trockene Destillation von Photosantonsäure mit Barythydrat im Vacuum wurde ein bei 221,5 bis 223° siedender *Kohlenwasserstoff* $C_{13}H_{20}$ erhalten.

S. Cannizzaro und G. Carnelutti (3) haben Ihre (4) Untersuchung der *santonigen Säure* ausführlich mitgetheilt. Die *santonige Säure* destillirt bei 5 mm Druck zwischen 200 und 260° ohne Veränderung, bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung. In absolutem Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, wenig in kaltem Wasser. Die Lösungen wirken rechtsdrehend (5); bei 20° ist für die alkoholische Lösung $[\alpha]_D = + 74{,}43$ bis 74,73, für die essigsaure $= + 74{,}61$. Das *Natriumsalz*, $C_{15}H_{19}O_3Na$, wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in sehr kleinen Nadeln gefällt. Das *Baryumsalz* scheidet sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum in efflorescirenden Krystallen, beim Erhitzen der

(1) JB. f. 1874, 394. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 82. — (3) Gazz. chim. ital. **12**, 393. — (4) JB. f. 1880, 895. — (5) Die optischen Bestimmungen sind von Cannizzaro und Nasini ausgeführt.

kalt gesättigten Lösung in nicht efflorescirenden, schwerer löslichen Krystallen aus; beide enthalten Krystallwasser. Bei 131° getrocknet ist es $(C_{15}H_{19}O_3)_2Ba$. Die Aether sind bereits beschrieben. Der *Aethyläther* hat bei 20° in alkoholischer Lösung das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = + 72,76$, in Chloroform 77,86, in Essigsäure 67,25. Phosphorchlorür und -bromür sind ohne Wirkung auf die santonige Säure, Phosphorchlorid erzeugt ein chlorhaltiges Harz, welches mit Alkalien keine santonige Säure regenerirt. Dagegen läfst sich ein Wasserstoffatom durch Säureradicale substituiren. Ein krystallisirtes Acetylderivat konnte aus der Säure oder dem Aethyläther nicht erhalten werden, wohl aber *Benzoylsantonigsäureäther*, $C_{15}H_{18}(C_7H_5O)O_3C_2H_5$, als eine weifse krystallinische, in Aether sehr lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 78°, welche bei der Verseifung Benzoësäure und santonige Säure, bei kurzer Einwirkung auch wohl Santonigsäureäther liefert. Der durch Zersetzung des *Natriumsantonigsäureäthers* $C_{15}H_{18}O_3NaC_2H_5$ (eines weifsen, durch Wasser sogleich in Santonigsäureäther und Natronhydrat zerfallenden Pulvers) mit Jodäthyl entstehende *Aethylsantonigsäureäthyläther*, $C_{15}H_{18}O_3(C_2H_5)_2$, wird durch starke Abkühlung in langen, bei 31 bis 32° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht lösen. Die daraus durch Verseifung gewonnene *äthylsantonige Säure* schmilzt bei 115,5 bis 116° und dreht die Polarisationsebene bei 20° in alkoholischer Lösung um $[\alpha]_D = + 74,80$, in Chloroform und Benzol 77,87; ihr *Baryumsalz*, $[C_{15}H_{18}(C_2H_5)O_3]_2Ba$, ist in Alkohol löslicher als in Wasser. — *Isosantonige Säure* bildet sich beim Erhitzen von santoniger Säure mit 3 Thln. Barythydrat (nicht für sich) im Bleibade bis zum Entstehen einer gelblichen Schmelze. Der warme wässerige Auszug derselben wird mit Kohlensäure behandelt, wodurch sich neben Baryumcarbonat ein Phenol (siehe unten) ausscheidet, das Filtrat durch Salzsäure gefällt, die wiederholte Fällung mittelst Lösen in Alkohol und Abscheidung durch Wasser gereinigt. Kleine Mengen von isosantoniger Säure bilden sich bisweilen auch direct aus dem Santonin, sind aber schwer von der isomeren Säure zu befreien.

Die *isosantonige Säure* krystallisirt in Blättchen von ganz anderem Aussehen als santonige Säure; sie schmilzt bei 153 bis 155° und destillirt unter 4 mm Druck bei 150 bis 160° unzersetzt, bei gewöhnlichem Druck unter partieller Zersetzung. In Alkohol und Aether ist sie löslich, in kaltem Wasser sehr wenig; aus heifsem krystallisirt sie in glänzenden Täfelchen. Die isosantonige Säure ist, wie alle ihre Derivate, optisch inactiv. Der *Aethyläther*, $C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_3$, schmilzt bei 125°; *Benzoylisosantonigsäureäther*, $C_{15}H_{18}(C_7H_5O)O_3C_2H_5$, durch Erhitzen jenes mit Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 90 bis 91°, die sich wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether lösen. Kalium und Natrium ist auf eine absolut-ätherische Lösung des Aethyläthers ohne Einwirkung; sobald man aber einige Tropfen Alkohol zusetzt, scheidet sich sogleich ein weifses Pulver aus, welches aus den betreffenden Metallderivaten besteht. Durch Umsetzung desselben mit Jodäthyl unter erhöhtem Druck wird *Aethylisosantonigsäureäthyläther*, $C_{15}H_{18}(C_2H_5)_2O_3$, in weifsen, bei 54° schmelzenden Nadeln gewonnen und durch Verseifung desselben *äthylisosantonige Säure*, $C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_3$, welche aus einer Mischung von Petroleum und Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 143° krystallisirt und sich sehr leicht in Alkohol und Aether löst. — Wird santonige oder isosantonige Säure mit Barythydrat in der oben beschriebenen Weise erhitzt, so entsteht aus beiden ein und dasselbe Phenol $C_{12}H_{12}O$, welches sich als *Dimethylnaphtol*, $C_{10}H_5(CH_3)_2OH$, erwiesen hat. Der durch Kohlensäure erhaltene Niederschlag wird entweder mit siedendem Alkohol ausgezogen, welcher das Phenol löst, oder mit Salzsäure zur Entfernung des Baryumcarbonates. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausscheiden durch heifses Wasser gereinigt, bildet das Dimethylnaphtol glänzende, bei 135 bis 136° schmelzende Nadeln, welche sublimirt und unter geringem Druck destillirt werden können. Es löst sich sehr leicht in Aether, leicht in Alkohol, sehr wenig in kaltem und kaum in siedendem Wasser. In Alkalien löst es sich leicht, überschüssiges Kali scheidet die Kaliumverbindung krystallisirt aus. Das *Methyl-* und *Acetyl-*

derivat ist bereits beschrieben (1); der *Aethyläther* ist eine zähe Flüssigkeit, welche mit Brom behandelt ein krystallisirtes, bei 90° schmelzendes Product liefert. Durch Behandlung des Phenols mit Eisessig und Chromsäure wurden zwei verschieden krystallisirende, gleichmäfsig bei 104 bis 105° schmelzende Substanzen erhalten; die Analyse der in gröfserer Menge erhaltenen ergab die Formel $C_{12}H_{12}O_2$. Mit 10 Thln. Zinkstaub gemischt und über eine schwach rothglühende Schicht Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillirt liefert das Phenol neben geringen Mengen Naphtalin *Dimethylnaphtalin*, $C_{10}H_6(CH_3)_2$. Dieses siedet bei 262 bis 264° (Druck 751 mm), hat bei 0° das spec. Gewicht 1,0283, bei 12° 1,0199 (beide auf Wasser von 0° bezogen). Die Dampfdichte wurde zu 77,8 gefunden (berechnet 78). Eine *Pikrinsäureverbindung* scheidet sich aus den gemischten alkoholischen Lösungen in orangegelben, bei 139° schmelzenden Nadeln aus. Mit Brom vereinigt sich der Kohlenwasserstoff zu einem *Tribromderivat*, $C_{12}H_9Br_3$, welches aus Chloroform in leichten weifsen, gegen 228° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Diese Eigenschaften stimmen überein mit denen eines Dimethylnaphtalins, welches Moro und Giovanozzi (2) aus dem bei 81° schmelzenden Dibromnaphtalin Glaser's (3) erhalten haben. — Dasselbe Dimethylnaphtalin entsteht neben Dimethylnaphtol und Xylol auch durch Destillation von santoniger Säure mit Zinkstaub, sowie in gleicher Weise aus Santonin, welches aufserdem noch Propylen lieferte. Das bei 135° schmelzende *Santonol* von Saint-Martin (4) bildete sich hierbei *nicht*.

E. Paternò (5) hat eine gröfsere Untersuchung über die *Lapachosäure* veröffentlicht. Die verschiedenen Arten des Lapachoholzes (von Lapacho morado, Lapacho amarillo) geben ein und dieselbe Säure. Mit derselben ist auch die *Taigusäure* (6) aus dem Taigúholze (Synonym von Lapacho) identisch. Zur

(1) JB. f. 1880, 895. — (2) Dieser JB. S. 432. — (3) JB. f. 1865, 562. — (4) JB. f. 1872, 807. — (5) Gazz. chim. ital. **12**, 337. — (6) Arnoudon, Nuovo Cimento **7**, 37 (1858); JB. f. 1858, 264.

Gewinnung der Lapachosäure wird nach dem Vorgange von Siewert (1) das zerkleinerte Holz (10 kg) mit einer sehr verdünnten Sodalösung (80 l Wasser und 500 g krystallisirte Soda) ausgekocht, dann noch einigemal mit verdünnterer (100 g enthaltender) Sodalösung. Die Auszüge werden mit Salzsäure neutralisirt, der gelbe Niederschlag getrocknet, im Extractionsapparat mit Aether extrahirt, bis derselbe farblos zurückfließt und die so erhaltene krystallinische Substanz nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Säure betrug im Maximum 5 Proc. Die Lapachosäure krystallisirt aus Aether und Benzol in kleinen Prismen, aus Alkohol in zarten Blättchen von schön canariengelber Farbe. Die Krystallform ist von Panebianco (2) beschrieben. Die Säure löst sich sehr leicht in siedendem Alkohol und Benzol, viel weniger in kaltem Benzol und Aether, beträchtlich in Chloroform, Essigsäure und Essigsäureanhydrid, ein wenig in warmem Glycerin. Sie schmilzt bei 138° und verkohlt bei wenig höherer Temperatur, ist jedoch in kleiner Menge sublimirbar. Die Analyse führte zur Formel $C_{15}H_{14}O_3$ (3). Die Lapachosäure zersetzt die Carbonate und löst sich in alkalischen Flüssigkeiten mit lebhaft rother Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. — *Salze der Lapachosäure.* Das *Natriumsalz,* $C_{15}H_{13}O_3Na . 5 H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung als strahlig-krystallinische rothe Masse aus, die mit der Zeit unkrystallinisch und fast schwarz wird. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 15,13 Thle. des wasserfreien Salzes. In Alkohol ist es weniger löslich. Das *Kaliumsalz,* $C_{15}H_{13}O_3K$, bildet eine dunkelrothe, fast schwarze Krystallmasse; 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 33,28 Thle. des Salzes. Das *Ammoniumsalz,* $C_{15}H_{13}O_3NH_4$, bildet ziemlich grofse, gut ausgebildete rothe Nadeln, welche im trockenen Zustand sowie beim Kochen der Lösung sehr leicht Ammoniak verlieren und schliefslich die

(1) R. Napp, La République Argentine, Buenos-Ayres 1876. Chap. 15. — (2) JB. f. 1880, 831. — (3) Siewert hat die Formel $C_{36}H_{40}O_6$ aufgestellt; vgl. Stein's *Grönhartin*, JB. f. 1866, 651.

freie Säure zurücklassen. Durch Behandlung desselben mit schwefliger Säure wurde wieder Lapachosäure erhalten (1). Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{13}O_3Ag$, ist ein prächtig scharlachrother Niederschlag, der sich bei 100° unter Bräunung und Erweichung zu zersetzen beginnt. Das *Calciumsalz*, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ca . 2 H_2O$ ($1^1/_2 H_2O$?), wird durch Fällung als ein amorpher rother Niederschlag erhalten, welcher beim Erwärmen mit der Flüssigkeit in ein braunes körniges Pulver übergeht. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,224 Thle. trockenen Salzes. Das *Strontiumsalz*, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Sr . 1^1/_2 H_2O$, ist ein braunrother Niederschlag und ähnelt dem Calciumsalze. Das *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ba . 7 H_2O$, kann aus heifsem Wasser krystallisirt erhalten werden. Es bildet lange äufserst feine Nadeln, die eine dem coagulirten Blut ähnliche Masse darstellen. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich (0,235 Thle. in 100 Thln. von 26°). Es ist schwer vollkommen wasserfrei zu erhalten. Das *Bleisalz*, $(C_{15}H_{13}O_3)_2Pb$, ist ein orangerother, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Kochender Alkohol löst eine gewisse Menge und scheidet sie beim Erkalten in kleinen flachen braunrothen Nadeln aus. Das *Anilinsalz*, $C_{15}H_{14}O_3 . C_6H_7N$, wurde durch Kochen von Lapachosäure mit Anilin und überschüssiger Essigsäure an Stelle des erwarteten Anilids erhalten. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen orangegelben prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122°. Das *p-Toluidinsalz*, $C_{15}H_{14}O_3 . C_7H_9N$, bildet orangegelbe, bei 129 bis 130° schmelzende, das *o-Toluidinsalz* gelbe, bei 135° schmelzende Blättchen. — Zur Darstellung von *Monobromlapachosäure*, $C_{15}H_{13}BrO_3$, wurden 50 g Lapachosäure unter gelindem Erwärmen in 400 g Essigsäure gelöst, 35 g Brom, in eben so viel Essigsäure gelöst, schnell dazugefügt und die braungelbe Lösung sofort in viel Wasser abgegossen; der orangegelbe Niederschlag wird gewaschen, an der Luft getrocknet, mit Aether gewaschen und einigemal aus siedendem Alkohol krystallisirt. Die neue Ver-

(1) Siewert glaubte auf diesem Wege ein Zersetzungsproduct erhalten zu haben.

bindung bildet orangerothe, glasglänzende, sehr zerbrechliche Blättchen vom Schmelzpunkt 139 bis 140°, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, viel weniger in kaltem und in Aether. Sie besitzt nicht mehr die Eigenschaften einer Säure. Gewöhnliche Salpetersäure löst sie in der Kälte ohne Veränderung, beim Kochen und Eindampfen damit wird Phtalsäure erhalten, obwohl weniger leicht als aus Lapachosäure (siehe weiter unten). Durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie nicht verändert, ebenso durch Lösen in alkoholischer Kalilösung; beim Verdünnen mit Wasser resp. Neutralisiren mit Salzsäure fällt die ursprüngliche Substanz aus. Durch Kochen der Bromverbindung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht eine schön grüne Flüssigkeit; Wasser fällt aus derselben eine braune zähe Substanz, welche nach dem Kochen, Trocknen und Ausziehen mit Aether zur Entfernung eines grünen Harzes prächtige metallisch-kupferroth glänzende Blättchen darstellt; beim Pulverisiren nehmen dieselben eine blaue Farbe an mit dem violetten Reflex des Indigo. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, lösen sie sich in Schwefelkohlenstoff mit schön grünlichblauer Farbe. Durch Alkalien werden sie nicht verändert, Schwefelsäure giebt eine rothe, beim Verdünnen grüne Lösung, Salpetersäure eine rothe Lösung, aus welcher durch Wasser gelbe Flocken gefällt werden. Es sind diefs die Eigenschaften der Verbindung, welche aus dem weiter unten beschriebenen *Lapachon* auf gleiche Art erhalten wird. — *Acetylderivate.* Aus Acetylchlorid läfst sich die Säure unverändert umkrystallisiren. *Monacetyllapachosäure*, $C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_3$, wird erhalten durch dreistündiges Erhitzen von Lapachosäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150° in zugeschmolzenen Röhren, oder einfacher, indem man 2 Thle. Lapachosäure mit 2 Thln. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid erwärmt, bis die anfangs weinrothe, dann braungelbe Lösung eben grün zu werden beginnt (diese Farbenänderungen treten noch lange vor dem Sieden ein) und dann Wasser zufügt. Es fällt ein Oel, welches bald erstarrt und dann einigemal aus siedendem Alkohol krystallisirt wird. Die Verbindung

bildet schwefelgelbe, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 82 bis 83°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, weniger in kaltem. Sie wird durch weiteres Erhitzen mit Acetanhydrid nicht höher acetylirt, aber zum Theil verharzt, durch Erhitzen mit Wasser auf 120° nicht verändert. In kaltem alkoholischem Ammoniak löst sie sich leicht zu einer intensiv rothen Flüssigkeit, aus welcher Säuren Lapachosäure niederschlagen. Beim Erwärmen der Acetylverbindung mit Essigsäure und Brom wird Bromlapachosäure erhalten, welche sich auf Wasserzusatz als chromgelber Niederschlag ausscheidet [$C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_3 + 2 Br = C_{15}H_{13}BrO_3 + C_2H_3OBr$]. Durch Eintragen der Acetylverbindung in 5 Thle. kalt gehaltene Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht und Eingiefsen in Wasser wird *Mononitroacetyllapachosäure*, $C_{15}H_{12}(NO_2)(C_2H_3O)O_3$, in orangerothen Flocken gefällt, die nach dem Trocknen, Waschen mit Aether und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol rothe Blättchen von nicht ganz constantem Schmelzpunkt (166 bis 170°) darstellen. — Wird die obige Mischung aus Lapachosäure, Natriumacetat und Acetanhydrid bis zum Sieden erwärmt und darin etwa $^1/_4$ Stunde erhalten, so wird durch Wasser aus der grünen Flüssigkeit ein braungrünes Oel gefällt, das nach einiger Zeit erstarrt. Durch Auswaschen der gepulverten Substanz mit Aether und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder verdünnter Essigsäure werden fast weifse, bei 131 bis 132° schmelzende Nadeln und Prismen erhalten, deren Analyse zur Formel einer *Diacetyllapachosäure*, $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$, führt. Das Verhalten derselben, namentlich die Unmöglichkeit der Zurückführung in Lapachosäure, stimmt jedoch mit dieser Auffassung nicht überein. Wasser ist selbst bei 150° ohne Wirkung darauf, kohlens. Alkalien und kalte verdünnte Kalilauge lösen sie nicht, heifse wässerige oder kalte alkoholische Kalilösung lösen sie zu einer braungelben, an der Luft roth werdenden Flüssigkeit. Säuren fällen aus dieser Lösung einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus siedendem verdünntem Alkohol orangefarbene seideglänzende flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 140 bis 141°

darstellt; diese lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether und Benzol, nicht aber in Alkalien, mit denen auch keine Rothfärbung eintritt, und sind daher trotz ihrer ähnlichen Zusammensetzung keine Lapachosäure. Paternò hält für diese Verbindung die Formel $C_{15}H_{13}O_2$–O–O–$C_{15}H_{13}O_2$ und für die Acetylverbindung, aus der sie entsteht, die Formel $C_{15}H_{13}(OC_2H_3O)_2$–O–O–$C_{15}H_{13}(OC_2H_3O)_2$ für nicht unwahrscheinlich. — Die *Oxydation der Lapachosäure* mit Chromsäure in essigs. Lösung führt zu Kohlensäure, die mit übermangans. Kali zu Oxalsäure. Durch Kochen und Eindampfen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,38 wird *Phtalsäure* (bis über 75 Proc. der Lapachosäure) erhalten. — Mit dem zehnfachen Gewicht Zinkstaub destillirt lieferte die Lapachosäure aufser Spuren eines Phenols *Naphtalin,* einen flüssigen, gegen 250° siedenden Kohlenwasserstoff (Homologes des Naphtalins?), ferner Gase, welche beim Durchleiten durch Brom zwei Bromide gaben : ein bei 149 bis 152° siedendes *Butylenbromid* (wahrscheinlich Isobutylenbromid) und ein bei 217 bis 222° siedendes Bromid, welches auf je 3 At. C 2 At. Brom enthielt; aufserdem Kohlenoxydgas. — *Reduction* der *Lapachosäure.* Die rothe Lösung von Lapachosäure in überschüssiger Kalilauge wird durch Zinkstaub schnell hellgelb gefärbt; die so erhaltene Lösung ist gegen Sauerstoff äufserst empfindlich und bleibt daher an der Oberfläche stets roth. Wird sie unter möglichstem Luftausschlufs angesäuert und mit Aether geschüttelt, so hinterläfst letzterer ein gelbes Oel, das bald krystallinisch erstarrt und nach und nach sich in Krystallblättchen von Lapachosäure verwandelt. Diese Substanz, welche aus siedendem Wasser in farblosen, gegen 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt, ist demnach als *Hydrolapachosäure* anzusehen. Wegen ihrer Veränderlichkeit konnte sie nicht völlig rein erhalten werden. Durch Zink und Salzsäure wird Lapachosäure verharzt, durch wässerige schweflige Säure selbst bei 150° nicht verändert. Beim Erhitzen von Lapachosäure mit 1 Thl. amorphem Phosphor und 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) tritt eine energische Reaction ein, nach deren Ablauf zwei Schichten sich vorfinden; durch Destillation der unteren mit

...erdampf wird ein fast farbloser, nach der Rectification bei ... bis 306° siedender Kohlenwasserstoff erhalten. Derselbe ...t eine orangefarbene, bei 140 bis 141° schmelzende, nadel...ige *Pikrinsäureverbindung*, welche annähernd der Formel ...(C_5H_{11}). $C_6H_2(NO_2)_3OH$ entspricht, und ist daher als ...*naphtalin* anzusehen. — Eine mit der Lapachosäure iso..., vielleicht polymere Verbindung, das *Lapachon*, ($C_{30}H_{28}O_6$?), ... durch Lösen von Lapachosäure in 5 Thln. gut gekühlter ...etersäure vom spec. Gewicht 1,49 oder in 4 Thln. concen...r Schwefelsäure und Fällen durch Wasser in Form orange...ner Flocken erhalten. Im ersteren Falle bildet sich in ...erer Menge ein ebenso zusammengesetztes Nebenproduct, ...es theils beim Auswaschen des Rohproductes mit Aether ...ösung geht, theils beim Umkrystallisiren des so behandelten ...ucts aus Alkohol in der Mutterlauge bleibt und canarien..., strahlig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 116 bis ... darstellt. Bei Anwendung von Schwefelsäure wird aus...efslich Lapachon erhalten. Dasselbe bildet, aus Alkohol ...tallisirt, prächtige flache seideglänzende Nadeln von orange...er Farbe und dem Schmelzpunkt 155 bis 156°, unlöslich in ...ser, reichlich in siedendem Alkohol, Benzol u. s. w., weniger ...altem Alkohol und Aether. In starken kalten Säuren löst ...ich ohne Veränderung, ebenso mit Purpurfarbe in heifser ...lauge, aus welcher es beim Erkalten oder durch Säuren ...rändert ausgeschieden wird. Mit Salpetersäure erwärmt ...rt es Phtalsäure. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid ... auch in der Wärme ohne Einwirkung, dagegen entsteht ...h Natriumacetat und Acetanhydrid der auch aus Brom...chosäure entstehende, schon oben (S. 976) beschriebene ...per (die bronzerothen Krystallblättchen), dessen Analyse ... zur Formel $C_{30}H_{26}O_5$ (Anhydrid des Lapachons?) führt. Paternò betrachtet die Lapachosäure als *Oxychinon* eines ...h C_5H_9 *substituirten Naphtalins* :

$$C_{15}H_{13}(O_2)(OH) = C_{10}H_4(O_2)(OH)CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2$$

leitet für ihre Derivate nachstehende Formeln ab :

$C_{15}H_{13}(O_2)(OBr)$	$C_{15}H_{13}(O_2)(O.C_2H_3O)$
Bromlapachosäure	Monacetyllapachosäure.

Die Formeln für die höher acetylirten Verbindungen wurden bereits oben (S. 978) gegeben. Endlich *Lapachon* :

$$C_{15}H_{13}(OH)\langle{}^{O-O}_{O-O}\rangle C_{15}H_{13}(OH).$$

F. Meyer (1) hat weitere (2) *Homologe* der *o-Benzoylbenzoësäure* durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Homologe des Benzols in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. 1 Thl. Phtalsäureanhydrid wird in 3 Thln. des warmen Kohlenwasserstoffs gelöst, allmählich 1½ Thle. Aluminiumchlorid eingetragen und etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt (Ausbeute 90 bis 95 Proc.). *o-Xylolphtaloylsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_3(CH_3)_{[3]}(CH_3)_{[4]}CO_{[1]}-C_6H_4COOH$, wird aus ihren Salzen durch Ansäuern ölförmig abgeschieden, schmilzt sehr leicht unter Wasser, ist in Wasser reichlich löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in mikroskopischen Prismen mit 1 Mol. Wasser, aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, in schiefwinkeligen Tafeln. Längere Zeit bei 140° getrocknet schmilzt sie bei 161,5°. Mit Kali geschmolzen zerfällt sie in Benzoësäure und p-Xylylsäure. *m-Xylolphtaloylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[2]}(CH_3)_{[4]}CO_{[1]}-C_6H_4-COOH$, schmilzt sehr leicht unter Wasser, in dem sie in der Kälte unlöslich ist. Sie ist in Alkohol, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich und krystallisirt aus Essigsäure in Büscheln langer Nadeln. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt sie Benzoësäure und gewöhnliche (1, 2, 4) Xylylsäure. *p-Xylolphtaloylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[2]}(CH_3)_{[5]}CO_{[1]}C_6H_4COOH$, wird aus ihren Salzen durch Säuren in Flocken gefällt, die bald schleimig werden und beim Trocknen eine glasige Masse bilden. In der Kalischmelze entsteht Benzoësäure und Isoxylylsäure (3).

J. Gresly und F. Meyer (4) erhielten nach demselben Verfahren *Mesitylenphtaloylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3COC_6H_4COOH$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Eisessig in rhomboëderartigen Kryställchen und schmilzt bei 212 bis 212,5°.

(1) Ber. 1882, 636. — (2) JB. f. 1881, 844. — (3) Jacobsen, daselbst, 804. — (4) Ber. 1882, 639.

L. Rügheimer (1) hat das von C. L. Reimer (2) beschriebene *Stilbendicarbonsäureanhydrid* (Diphenylfumarsäureanhydrid) durch Behandlung von Phenylbromessigäther mit Natrium und Verseifung des hierbei unter Bromwasserstoffabspaltung entstandenen Aethers [2 C_6H_5=CHBr–COOC_2H_5 — 2 HBr = $(C_6H_5)_2C_2(COOC_2H_5)_2$] mit höchst concentrirter Kalilauge erhalten. In der alkoholischen Lösung, aus welcher die Verbindung krystallisirt war, fand sich in sehr kleiner Menge ein zweiter farbloser Körper vor, der aus Eisessig in compacten Krystallen ausfällt von der Formel $(C_6H_5)_2C_2(COOH)_2$. Derselbe schmilzt bei 260° unter Gelbfärbung und Zerfall in Wasser und Stilbendicarbonsäureanhydrid, weshalb ihn Rügheimer *Diphenylfumarsäure* nennt und für die Säure Reimer's den Namen *Diphenylmaleïnsäure* vorschlägt.

A. Haiſs (3) hat die *α-Ditolylpropionsäure*, CH_3–C$(C_7H_7)_2$ COOH (4), eingehender untersucht. Sie krystallisirt nach P. Friedländer in monosymmetrischen Krystallen von oft rhomboëderartigem Habitus. a : b : c = 0,9925 : 1 : 1,5797. Beobachtete Flächen c (001), m (110), selten und schmal a (100), d (101) und n (120). Winkel a : c = 75°4′, a : m = 43°8′, a : d = 35°55′. Optische Axenebene (010), durch c eine Axe sichtbar. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, das *Calciumsalz* ist ein krystallinisches, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Pulver. Das *Baryum-* und *Bleisalz* sind weiſse, schwer lösliche, das *Kupfersatz* ein blaugrüner unlöslicher, das *Silbersalz* ein weiſser, am Licht sich zersetzender Niederschlag. Der *Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 145°. Durch Destillation der Säure mit 4 Thln. Aetzkalk wurde das von O. Fischer (5) beschriebene *p-Ditolyläthan*, CH_3–CH$(C_7H_7)_2$, erhalten; es siedete unter 723 mm Druck bei 293 bis 295° und gab oxydirt das bei 94° schmelzende *Ditolylketon* (6). *Dinitro-α-ditolyl-*

(1) Ber. 1882, 1625. — (2) JB. f. 1881, 846. — (3) Ber. 1882, 1474. — (4) JB. f. 1881, 769. — (5) JB. f. 1874, 431. — (6) Daselbst, 426.

propionsäure wurde durch allmähliches Eintragen der fein zerriebenen Säure in ein auf — 5⁰ abgekühltes Gemisch von rauchender und gewöhnlicher (? *S.*) Salpetersäure, Gieſsen der Lösung auf Eis und Umkrystallisiren der ausgewaschenen Fällung aus heiſser Essigsäure in gelblichen Krystallen erhalten, die sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösen und bei 129⁰ unter Zersetzung schmelzen. Das *Ammoniumsalz* bildet gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystallkrusten, das *Baryumsalz* ist in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leicht löslich und krystallisirt daraus in Drusen, das *Calciumsalz* wird aus heiſsem Alkohol krystallisirt erhalten. *Salzs. Diamido-α-ditolylpropionsäure*, durch Behandlung der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure dargestellt, wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol in wasserhellen Nadeln gefällt. Das *Platindoppelsalz* wird aus der alkoholischen Lösung als gelber krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Niederschlag erhalten. Auf Zusatz von Natriumacetat zu der wässerigen Lösung der salzs. Amidosäure fallen weiſse Flocken der *freien Amidosäure* aus, die sich an der Luft sofort bläuen und dann röthen. *Tetranitro-α-ditolylpropionsäure* entsteht durch Eintragen der Ditolylpropionsäure in eine Mischung von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus heiſsem Alkohol in gelben durchsichtigen Krystallen, welche an der Luft opak werden, und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht. Sie schmilzt bei 223 bis 225⁰ unter Bräunung und Aufschäumen. Das *Ammoniumsalz* bildet gelbe, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich, das *Zinksalz* ist ein weiſses, in Wasser schwer lösliches Pulver, das *Silbersalz* wird durch heiſses Wasser partiell zersetzt. *Monobrom-α-Ditolylpropionsäure* wurde durch Erwärmen einer Lösung von Ditolylpropionsäure mit überschüssigem Brom erhalten. Sie krystallisirt aus Ligroïn in Drusen, schmilzt bei 143 bis 144⁰ und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Das *Magnesiumsalz* ist in kochendem Wasser leicht, das *Kupfer-* und *Baryumsalz* sind sehr schwer löslich. Das *Eisenoxyd-*

salz ist ein gelblichweifser, das *Silber-* und *Quecksilberoxydsalz* zeigen weifse, in heifsem Wasser leicht lösliche Niederschläge. — Kochende verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf Ditolylpropionsäure, Chromsäuremischung oxydirt sie zu verschiedenen Ketonen, übermangans. Kali, zu der kochenden wässerigen Lösung des Natronsalzes gesetzt, oxydirt sie zu *Diphenyläthantricarbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_6$. Dieselbe bildet farblose glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 253 bis 255°, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. — *Neutrale Salze.* Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Das *Baryumsalz* ist ein weifser, in kochendem Wasser wenig löslicher, das *Eisenoxydsalz* ein gelbbrauner Niederschlag. Das *Zinksalz* ist in kaltem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erwärmen in Flocken aus. Das *Bleisalz* und *Silbersalz*, $C_{17}H_{11}O_6Ag_3$, sind weifse Niederschläge. — *Saure Salze. Dinatriumdiphenyläthantricarbonat* entsteht durch Kochen von Sodalösung mit überschüssiger Säure. In der Lösung desselben erzeugt *Chlorbaryum* einen weifsen krystallinischen, beim Erhitzen sich lösenden Niederschlag. Das *Kupfersalz* ist blaugrün, in heifsem Wasser schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{12}O_6Ag_2$, in heifsem Wasser leicht löslich. Bei der trockenen Destillation aus einem auf 280° erhitzten Oelbade zerfällt die Tricarbonsäure in Kohlensäure und ein aus langen Nadeln bestehendes Sublimat von *Diphenyläthandicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$. Dieselbe schmilzt bei 275° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Ihr *Calciumsalz* ist in Wasser schwer löslich. Durch Destillation mit 4 Thln. Natronkalk wird sie in *Diphenyläthan* (Schmelzpunkt 286°) übergeführt.

A. Spiegel (1) hat die übrigen, bei der Behandlung von *Pulvinsäure* mit Ammoniak und Zinkstaub neben *Dihydrocornicularsäure* (früher (2) Hydrocornicularsäure genannt) entstehenden, in den weiteren Fractionen enthaltenen Substanzen näher

(1) Ber. 1882, 1546. — (2) JB. f. 1881, 848.

untersucht und darin die Zwischenstufen zwischen der Pulvinsäure und der Tetrahydrocornicularsäure aufgefunden. Die Reduction der Pulvinsäure vollzieht sich unter Aufnahme von Wasserstoff und Abgabe eines Moleküls Kohlensäure. Die Reductionsproducte theilen mit der Pulvinsäure die Fähigkeit, Anhydride zu bilden, deren Lactonnatur feststeht. Sie bilden folgende Reihe :

	Säuren		Lactone
1.	Pulvinsäure	$C_{18}H_{12}O_5$	$C_{18}H_{10}O_4$
2.	Carboxylcornicularsäure	$C_{18}H_{14}O_5$	$C_{18}H_{12}O_4$
3.	Cornicularsäure	$C_{17}H_{14}O_3$	$C_{17}H_{12}O_2$
4.	Dihydrocornicularsäure	$C_{17}H_{16}O_3$	$C_{17}H_{14}O_2$
5.	Isodihydrocornicularsäure		
6.	Tetrahydrocornicularsäure	$C_{17}H_{18}O_3$	$C_{17}H_{16}O_2$
(7.	Diphenylvaleriansäure	$C_{17}H_{18}O_2$)	—

Die Trennung der neuen Substanzen beruht auf ihrer Ueberführung in die Anhydride durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren derselben aus Alkohol. — Das *Lacton der Carboxylcornicularsäure*, $C_{18}H_{12}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen dicken gelben Prismen, aus Benzol in langen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 215°. Mit Ammoniak und kohlens. Alkalien entstehen in der Kälte schwer lösliche gelbe Salze $C_{18}H_{11}O_4M$. Bei dem Versuch, die Lactonbindung durch Erwärmen zu lösen, wird gleichzeitig Kohlensäure abgespalten, unter Bildung der farblosen corniculars. Salze. Das *Lacton der Cornicularsäure* $C_{17}H_{12}O_2$ ist in Alkohol schwerer löslich als das vorige und krystallisirt daraus in verästelten, gelben, am Lichte heller werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141°. Wässerige Aetzalkalien lösen es selbst beim Kochen nicht, jedoch giebt seine alkoholische Lösung beim Erwärmen mit wenig Alkalilauge Salze der *Cornicularsäure* $C_{17}H_{14}O_3$. Die letztere wird durch Säuren in Oeltropfen abgeschieden, die alsbald zu langen Nadeln erstarren. Aus Benzol krystallisirt sie in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 115°, zerfliefst dagegen mit Alkohol. Für sich erhitzt geht sie unter Auf kochen in ihr gelbes Lacton über; mit Essigsäureanhydrid behandelt in ein

dickflüssiges Oel (Additionsproduct?). Durch Zinkstaub und Natronlauge entsteht Dihydrocornicularsäure. Das *Lacton der Isodihydrocornicularsäure* $C_{17}H_{14}O_2$ wird neben den beiden vorerwähnten Lactonen auf ähnliche Weise gewonnen; es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, am Lichte gelb werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 102 bis 105°. *Diphenylvaleriansäure* entsteht nur schwierig durch Reduction der Tetrahydrocornicularsäure mit Jodphosphor (?) und Jodwasserstoff als dickflüssiges farbloses Oel. Die angefügten theoretischen Betrachtungen, in welchen auch die Spaltungen der verschiedenen Säuren erklärt werden, lassen sich auszüglich nicht wiedergeben, weshalb wir uns auf Anführung der von Spiegel aufgestellten Constitutionsformeln in ihrer originalen Gestalt beschränken:

```
         COOCH3 OH
           |    |
C6H5 - C = C - C = C-C6H5                         —
               |    |
               O----CO
```

Vulpinsäure (1).

```
       COOH  OH                           CO------O
        |    |                            |       |
C6H5-C = C - C=C-C6H5            C6H5-C = C - C = C - C6H5
             |   |                            |   |
             O---CO                           O---CO
```

Pulvinsäure — *Pulvinsäureanhydrid.*

```
                                        CO----O
                                        |     |
        —                        C6H5-C=CH-C=C-C6H5
                                              |
                                             COOH
```

Carboxylcornicularsäureanhydrid.

```
     COOH                               CO---O
      |                                 |    |
C6H5-C=CH-CO-CH2-C6H5            C6H5-C=CH-C=CH-C6H5
```

Cornicularsäure — *Cornicularsäureanhydrid.*

```
     COOH                               CO------O
      |                                 |       |
C6H5-CH-CH2-CO-CH2-C6H5          C6H5-CH-CH2-C=CH-C6H5
```

Dihydrocornicularsäure — *Dihydrocornicularsäureanhydrid.*

(1) Eine isomere *Isovulpinsäure* entsteht neben Pulvinsäureanhydrid beim Erhitzen von Vulpinsäure; sie krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124°.

E. Paternò (1) machte eine weitere (2) Mittheilung über die *Usninsäure.* Nach einer historischen Einleitung, welche wenigstens bezüglich der Angaben des Referenten (3) Ungenauigkeiten enthält, beschreibt Er zunächst nochmals den durch Erhitzen von Usninsäure mit Alkohol auf 150° entstehenden Körper, dem Er jetzt den Namen *Decarbousneïn* und die Formel $C_{17}H_{18}O_6$ beilegt, und dessen Bildung Er durch die Gleichung $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{17}H_{18}O_6 + CO_2$ erklärt. Durch besondere Versuche wurde erwiesen, dafs das Decarbousneïn sich auch beim Erhitzen von Usninsäure mit Wasser auf 150°, aber nicht beim Erhitzen mit Xylol bildet. Obgleich sich das Decarbousneïn leicht in Alkalien löst, konnten Salze desselben, seiner Oxydirbarkeit wegen, nicht erhalten werden; ebensowenig Acetylderivate. Der Name und die Formel der *Decarbousninsäure,* $C_{15}H_{16}O_5$, wird nunmehr einer Säure beigelegt, welche durch Erwärmen von Decarbousneïn (2 Thle.) mit Kalihydrat (2 Thle.) und Wasser (5 Thle.) im Wasserstoffstrom, 10 Minuten langes Kochen, Verdünnen der rothbraunen Lösung und schnelles Ansäuern als gelblicher Niederschlag erhalten wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Waschen mit Aether wird sie in kurzen Prismen von der Farbe der Usninsäure und dem Schmelzpunkt 198 bis 199° erhalten, die sehr leicht elektrisch werden, sich mäfsig in siedendem Alkohol, sehr wenig in kaltem und in Aether, nicht in Wasser lösen. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird ein Gemisch einer *Mono-* und *Diacetylverbindung* erhalten, welche durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol und Aether getrennt werden. Die erstere, $C_{15}H_{15}O_5{-}C_2H_3O$, bildet gelbe Krystalle mit grünem Dichroïsmus vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, die sich in warmer Kalilauge leicht lösen; aus der rothen Lösung wird durch Salzsäure Decarbousninsäure gefällt. Diacetyldecarbousninsäure, $C_{15}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen, fast farblosen, glänzenden, meist

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 231. — (2) JB. f. 1875, 612. — (3) Daselbst, 610.

fächerförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 131°. Mit Kali giebt sie eine anfangs fast farblose, schnell roth werdende Lösung. Die Decarbousninsäure entsteht aus dem Decarbousneïn wahrscheinlich durch Austritt von Acetyl ($C_{17}H_{18}O_6 + H_2O = C_{15}H_{16}O_5 + C_2H_4O_2$), ihr Monacetylderivat ist aber mit Decarbousneïn nicht identisch. *Pyrousnetinsäure* wird die Säure genannt, welche durch Erwärmen von Usninsäure mit Kalihydrat und Wasser auf dem Wasserbade erhalten wird (1). Sie entspricht, bei 120° im trockenen Luftstrome entwässert, der Formel $C_{14}H_{14}O_6$($C_{18}H_{16}O_7 + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + C_3H_6O + CO_2$ oder $C_{18}H_{16}O_7 + 3H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + 2C_2H_4O_2$?) und krystallisirt in hell perlgrauen Blättchen oder flachen Nadeln, die wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol sind, leicht in heifsem, mäfsig in Aether und Benzol. Sie schmilzt bei 183 bis 186° unter Schwärzung und Zersetzung. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140° wird sie nicht verändert und beim Erkalten in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 185° ausgeschieden. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid wird ein *Acetylderivat* $C_{14}H_{13}O_6(C_2H_3O)$ (2) erhalten, welches aus verdünntem Alkohol in fast weifsen, bei 168° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und sich leicht in Alkohol und Benzol, wenig in Aether und noch weniger in Wasser löst; durch Erhitzen auf 120° oder Behandlung mit kalter starker Kalilauge geht es in Pyrousnetinsäure zurück, während durch Erwärmen mit Kalilauge Pyrousninsäure zu entstehen scheint. Im Wasserstoffstrom vorsichtig erhitzt liefert die Pyrousnetinsäure ein Sublimat von *Usnetol*, $C_{13}H_{14}O_4$($C_{14}H_{14}O_6 = C_{13}H_{14}O_4 + CO_2$), welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen langen spröden Nadeln, aus Benzol in weniger gefärbten Nädelchen krystallisirt und bei 179° schmilzt. *Pyrousninsäure* liefert beim Kochen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein (Di ?-)Acetylderivat (3), welches erst nach einiger Zeit erstarrt und aus den gebräuch-

(1) JB. f. 1875, 616. — (2) Die Analyse stimmt besser mit der Formel einer Diacetylverbindung. *S.* — (3) Die Analyse stimmt eher zur Triacetylverbindung. *S.*

lichen Lösungsmitteln in schwach rosa gefärbten, concentrisch vereinigten, seideglänzenden kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 205° krystallisirt; durch Erhitzen mit Wasser auf 120° wird es nicht verändert. Als *Usneol* bezeichnet Paternò das durch Erhitzen der Pyrousninsäure entstehende Sublimat, welches durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol, Aether oder Benzol in weifsen oder perlfarbenen (perlaceo) kleinen Prismen erhalten wird. Seine Formel ist $C_{11}H_{12}O_3(C_{12}H_{12}O_5 = C_{11}H_{12}O_3 + CO_2)$. Durch Kochen desselben mit Acetylchlorid wird ein öliges Product erhalten, das zu einer fast schwarzen Krystallmasse erstarrt; mit Aether gewaschen und aus verschiedenen Medien umkrystallisirt bildet es weifse, bei 141 bis 142° schmelzende Nädelchen, deren Analyse am besten zur Formel des *Diacetylusneols*, $C_{11}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$, stimmt. Die Destillation von Usneol mit 20 Thln. Zinkstaub, die Erhitzung mit Jodwasserstoffsäure und die Schmelzung mit Kali führten noch zu keinen bestimmten Resultaten. — Paternò stellte ferner die *Usnolsäure* von Stenhouse und Groves (1) dar und erhielt ein Product von den beschriebenen Eigenschaften, aber etwa 1,2 Proc. geringerem Kohlenstoffgehalt. Die früher als usnins. Anilin angesprochene Substanz wird nun als *Usninanilid*, $C_{24}H_{21}NO_6$, aufgefafst, auch der Schmelzpunkt um etwa 30° höher, nämlich zu 170 bis 171° angegeben. Das Usninanilid scheint eine Reihe ähnlicher Derivate wie die Usninsäure zu geben, welche alle noch den Anilinrest enthalten. — Bezüglich der Betrachtungen über die Constitution der Usninsäure verweisen wir auf die Abhandlung.

E. Paternò (2) fand in *Cladonia rangiformis* Schaer *Atranorsäure* (3) neben einer neuen Säure, der *Rangiformsäure* auf. Die Trennung des mit Aether extrahirten Gemisches geschah durch Behandlung mit siedendem Alkohol und Aether, welche die Rangiformsäure lösen; die ungelöste, aus Xylol umkrystallisirte Atranorsäure schmolz zwischen 190 und 194°, die

(1) JB. f. 1881, 853. — (2) Gazz. chim. ital. 12, 256. — (3) JB. f. 1877, 811.

Analyse führte zur Formel $C_{19}H_{18}O_8$. Wird Atranorsäure im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 150° erhitzt, so zerfällt sie unter Entwickelung von Kohlensäure in zwei neue Säuren, *Atranorinsäure*, $C_9H_{10}O_4$ (?) und *Atrarsäure*, $C_{10}H_{16}O_8$ (?), von denen die erstere in heifsem Wasser löslich ist und sich in den Röhren in schönen Nadeln auskrystallisirt findet, während die letztere, weil weniger löslich, als braune harzige Masse abgeschieden wird. Die Atranorinsäure schmilzt bei 100 bis 101° und ist in Alkohol und Aether ziemlich löslich. Ihre alkalischen Lösungen sind gelb, die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen grünlichen Niederschlag, der sich am Licht schnell verändert. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorür eine braungrüne, mit Chlorkalk eine blutrothe, durch einen Ueberschufs verschwindende Färbung. Die Atrarsäure wird durch Krystallisiren aus Alkohol bei Gegenwart von Thierkohle in schönen, glimmerartigen Blättchen vom Schmelzpunkt 140 bis 141° erhalten. Sie ist in Wasser, selbst siedendem, wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether; ihre alkalischen Lösungen sind farblos, das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, der sich am Licht sofort bräunt. Mit Chlorkalk giebt sie dieselbe Reaction, wie Atranorsäure und Atranorinsäure, mit Eisenchlorür keine Reaction. Die gleiche Zersetzung wie durch Erhitzen mit Wasser auf 150° scheint die Atranorsäure beim Kochen mit Barytwasser zu erleiden. Die oben erwähnte *Rangiformsäure* krystallisirt aus siedendem Benzol in weifsen undeutlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 104 bis 106°. Sie scheint nach ihrer Analyse sowie der des *Silbersalzes* (aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat in weifsen Flocken ausfallend) die Formel $C_{11}H_{18}O_8$ zu besitzen und somit nicht zur aromatischen Reihe zu gehören.

Nach E. Paternò (1) enthält der alkoholische Auszug der *Fiscia parietina* Schaer (2) aufser einem braunen zähen Harz, welches beim Erwärmen mit Kali ammoniakalisch riechende

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 254. — (2) In Sicilien auf Orangenbäumen wachsend.

Dämpfe entwickelt, kleine Mengen einer neuen Säure, der *Fiscinsäure*, welche nach dem Auswaschen des Harzes mit Aether durch Krystallisiren aus Benzol mit Hülfe von Thierkohle in braunrothen, bei 204 bis 204,5° schmelzenden Kryställchen erhalten wird. Sie löst sich leicht in Kali und kohlens. Kali zu schön rothen Lösungen; durch Fällen derselben mit Säuren und Krystallisiren des Niederschlags aus Alkohol werden canariengelbe, bei 200° schmelzende Nadeln gewonnen (unveränderte Säure?). Sie enthält 67,33 bis 67,66 Proc. C und 4,73 bis 5,08 Proc. Wasserstoff. Mit Essigsäureanhydrid giebt sie ein Acetylderivat, mit Zinkstaub destillirt einen festen Kohlenwasserstoff, der weder Anthracen noch Methylanthracen ist.

Nach A. Fock (1) krystallisirt die *Abiëtinsäure* (2) monosymmetrisch. $a : b : c = 1,1881 : 1 : ?$; $\beta = 67°32'$. Beobachtete Flächen $a = \infty P \infty (100)$, $c = 0P(001)$, $m = \infty P(110)$. Gelbliche, nach der Axe b verlängerte prismatische Krystalle, welche stets nur am linken Ende ausgebildet waren. Winkel $a : c = 67°32'$, $m : m = 84°40'$. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Durch c ist eine Axe sichtbar, scheinbar etwa 10° gegen die Normale dieser Fläche nach hinten geneigt.

Sulfosäuren der Fettreihe.

W. Spring und C. Winssinger (3) haben die Einwirkung des *Chlors* auf *Sulfoverbindungen* und *Oxysulfide* weiter (4) untersucht. Es wurden jetzt die normalen Sulfoderivate des *Propans*, nämlich *Propylsulfosäure*, $C_3H_7(SO_3H)$,

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 58. — (2) Der Verfasser citirt Flückiger Ber. 1879, 1442, woselbst sich zwar eine Arbeit über Abiëtinsäure, aber von Emmerling vorfindet; vgl. übrigens die ganz abweichende Krystallbeschreibung von Wulf (JB. f. 1880, 905), welche Fock unbekannt zu sein scheint. *S.* — (3) Belg. Acad. Bull. [3] 4, 230. — (4) JB. f. 1881, 857 f.

Dipropylsulfon, $(C_3H_7)_2SO_2$, und *Schwefelpropyloxyd*, $(C_3H_7)_2SO$, in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Propylsulfosäure widerstand der directen Einwirkung des freien Chlors unter allen Bedingungen vollkommen, wie die Aethylsulfosäure (1). Bei Anwendung von *Trichlorjod* in der zum Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Chlor ausreichenden Menge und neunstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° in geschlossenen Röhren resultirte neben Salzsäuregas und Jodkrystallen eine dicke braune Flüssigkeit, die in Wasser fast ganz löslich war. Der unlösliche Theil schien ein gechlortes Propan zu sein. Die wässerige Lösung wurde anfangs auf dem Wasserbade, schliefslich bei 100° im Vacuum verdampft. Von dem gelblichen krystallinischen Rückstande wurde ein Theil im Exsiccator umkrystallisirt, wobei grofse durchsichtige Blätter erhalten wurden. Ein anderer Theil lieferte beim Neutralisiren mit Baryumhydrat, das etwas Natron enthielt, neben schwefels. Baryum ein in Wasser lösliches *Baryumsalz*, welches nach wiederholtem Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol Blättchen bildete. Seiner Zusammensetzung nach war es eine Molekularverbindung von 1 Mol. *monochlorpropylsulfos. Baryum* mit 3 Mol. *propylsulfos. Baryum*, $(C_3H_6ClSO_3)_2Ba \cdot 3(C_3H_7SO_3)_2Ba$. In der alkoholhaltigen Mutterlauge war ein in kochendem absolutem Alkohol lösliches, beim Erkalten daraus in fadenförmigen Krystallen sich abscheidendes Salz enthalten, welches eine Verbindung von 1 Mol. monochlorpropylsulfos. Natrium mit 3 Mol. propylsulfos. Natrium, 1 Mol. *propions. Natrium* und 3 Mol. Krystallwasser war, $3(C_3H_7SO_3Na) \cdot C_3H_6ClSO_3Na \cdot C_3H_5O_2Na \cdot 3H_2O$. Das propions. Natrium stammt von der Einwirkung des Natriumhydrats auf Trichlorpropan her, welches isolirt und in Propionsäure übergeführt werden kann. Trichlorjod reagirt demnach mit Propylsulfosäure unter den eingehaltenen Bedingungen nicht in einfacher Weise nach der Gleichung : $2JCl_3 + 3C_3H_7SO_3H = 3C_3H_6ClSO_3H + J_2 + 3HCl$, sondern ein Theil des Chlorjods reagirt sofort mit der erforderlichen Menge

(1) JB. f. 1881, 857.

Propylsulfosäure unter Bildung von *Trichlorpropan*, $C_3H_5Cl_3$, Monochlorsulfonsäure, $ClSO_3H$, Salzsäure und Jod. Wie die Gleichung $2\,JCl_3 + C_3H_7SO_3H = C_3H_5Cl_3 + HSO_3Cl + 2\,HCl + J_2$ zeigt, genügt die nach obiger angewandte Menge Chlorjod nicht, um alle Propylsulfosäure zu zersetzen. Daraus erklärt sich deren Vorhandensein im Reactionsproducte. — Wurde Trichlorjod nicht ganz in der Menge angewandt, welche nach der Gleichung : $6\,JCl_3 + C_3H_7SO_3H = C_2Cl_6 + CCl_4 + HSO_3Cl + 7\,HCl + 3\,J_2$ zum Ersatz sämmtlichen Wasserstoffs in der Propylsulfosäure durch Chlor ausreichen würde, sondern nur etwa 5 Mol. Chlorjod, so entstand *Hexa-* und *Tetrachlorkohlenstoff*. Es mufste dabei in geschlossenen Röhren drei Tage lang auf 170° erhitzt werden, um die Reaction zu Ende zu führen. Das Reactionsproduct bestand aus Salzsäure, Jodkrystallen, kleinen farblosen Krystallen von Hexachlorkohlenstoff, einem flüssigen Gemische von Tetrachlorkohlenstoff und Monochlorsulfonsäure, ($ClSO_3H$), sowie etwas unzersetzter Propylsulfosäure. Bei niedrigerer Temperatur oder kürzerer Reactionsdauer entstehen viel Monochlorpropylsulfosäure, in geringerer Menge gechlorte Propane und Monochlorsulfosäure. Es wurde dann ein Baryumsalz der Formel $2(C_3H_6ClSO_3{-}Ba{-}SO_3C_3H_7) . H_2O$ erhalten, welches mit Chlorbaryum und Jodbaryum mit der gröfsten Leichtigkeit Molekülverbindungen bildet. — *Schwefelpropyloxyd* absorbirte in wässeriger Lösung unter starker Erhitzung grofse Mengen Chlorgas. Nach Beendigung der Reaction lag am Boden des Gefäfses eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Bei der fractionirten Destillation im Vacuum lieferte sie eine bei circa 40° und eine bei 77 bis 78° im Vacuum siedende Flüssigkeit, sowie geringe Mengen eines gelatinösen Rückstandes. Der letztere ergab beim Umkrystallisiren aus Aether einen weifsen, bei 29 bis 30° schmelzenden Körper von butterartiger Consistenz, das *Dipropylsulfon*, $(C_3H_7)_2SO_2$; es war aus Schwefelpropyloxyd offenbar durch den oxydirenden Einflufs des Chlors in Gegenwart von Wasser entstanden. Die im Vacuum bei 40° siedende Substanz kocht bei gewöhnlichem Druck bei 143°. Sie ist wohl ein Gemisch von Tri- und Tetrachlorpropan.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser auf 100° in geschlossenem Gefäfse liefert es propions. Silber. Die im Vacuum bei 77 bis 78° übergegangene Flüssigkeit löst sich theilweise im Barytwasser, wobei Chlorbaryum und ein organisches Baryumsalz entstehen. Der unlösliche Theil ist mit dem bei 40° übergegangenen Körper identisch. Bei Behandlung der eingedampften Barytlösung mit absolutem Alkohol wird ein Baryumsalz in Blättchen gefällt, welches zur Entfernung beigemengten Chlorbaryums mit Silberoxyd behandelt wurde. Das so entstandene Silbersalz wurde wieder in das Baryumsalz verwandelt und dieses durch wiederholte Fällung mit Alkohol gereinigt. Es besteht aus einer Molekülverbindung von 33 Mol. propylsulfos. Baryum mit 2 Mol. monochlorpropylsulfos. Baryum, $33(C_3H_7SO_3)_2Ba \cdot 2(C_3H_6ClSO_3)_2Ba$. Die bei 77 bis 78° im Vacuum siedende Flüssigkeit war demnach ein Gemisch von Tri- und Tetrachlorpropan, Propylsulfosäurechlorid und etwas Monochlorpropylsulfosäurechlorid. — Bei der Behandlung des Schwefelpropyloxyds mit Chlor entstand zunächst eine obenaufschwimmende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, erst bei weiterem Einleiten von Chlor sank dieselbe zu Boden. Diese leichtere Flüssigkeit lieferte bei der Destillation viel Wasser und Salzsäure, ferner Propionsäure. Der Destillationsrückstand lieferte ein in kochendem absolutem Alkohol lösliches, in kaltem unlösliches Natriumsalz, eine Molekularverbindung von der Zusammensetzung : $24,6(C_3H_7SO_3Na) \cdot C_3H_6ClSO_3Na$. Spring und Winssinger nehmen an, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelpropyloxyd zunächst Monochlorschwefelpropyloxyd entsteht und dafs dieses schliefslich in Monochlorpropylsulfonsäurechlorid übergeführt wird. Bei gleicher Behandlung von *Schwefeläthyloxyd* konnte das Entstehen eines Chloräthylsulfosäurechlorids nicht beobachtet werden. Diese Erscheinung schreiben Dieselben einem schützenden Einflufs der Gruppe SO auf das Molekül des Schwefeläthyloxyds zu, der bei der Propylverbindung nicht in dem Mafse vorhanden sei.

C. Böttinger (1) machte eine Notiz über das Verhalten

(1) Ber. 1882, 892.

des *thioschwefels. Natriums* gegen *Ketonsäure.* Wird *thioschwefels. Natrium* (1 Mol.) mit Wasser zu einem Brei angerührt und *Brenztraubensäure* (1 Mol.) hinzugefügt, so scheidet sich reichlich Schwefel aus. Nach einigen Stunden wird mit Wasser behandelt und die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft. Es krystallisiren beim Stehenlassen der concentrirten Lösung bald fettglänzende, leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Krystalle aus, wahrscheinlich $CH_3C \equiv [OH, SO_2ONa, COONa]$. Das Salz scheint mit dem von Clewing (1) durch Behandeln von neutralem schwefligs. Natrium mit Brenztraubensäure erhaltenen Salze $C_3H_3NaO_3 . NaHSO_3 . H_2O$ nicht identisch zu sein.

R. Behrend (2) berichtet über *substituirte Sulfamide* und *Amidosulfurylchloride.* — Das früher von Ihm (3) beschriebene *Dimethylamidosulfonchlorid* oder besser *Dimethylamidosulfurylchlorid,* $SO_2[Cl, N(CH_3)_2]$, liefert mit Ammoniak und Aminbasen eine Reihe von substituirten Sulfamiden, analog der Darstellung des Tetramethylsulfamids (3). Mit *Diäthylamin* in Chloroformlösung entsteht *Dimethyldiäthylsulfamid,* $SO_2[-N(CH_3)_2, -N(C_2H_5)_2]$, welches nach dem Abdestilliren des Chloroforms mit Aether aufgenommen wird. Es ist ein gelbes aromatisch riechendes Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Es ist mit Wasserdämpfen unter geringer Zersetzung flüchtig und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 229°. — Wird Ammoniakgas in Dimethylamidosulfurylchlorid eingeleitet, so tritt Erwärmung ein und es entsteht *Dimethylsulfamid,* $SO_2[-NH_2, -N(CH_3)_2]$, welches mit Aether der festgewordenen Masse entzogen wird. Es krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in schönen säulenförmigen Krystallen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether bei 96 bis 96,5° schmelzen und in Alkohol, Aether und Wasser löslich sind. — *p-Toluidin* und Dimethylamidosulfurylchlorid reagiren unter Erwärmung aufeinander. Beim

(1) JB. f. 1878, 698. — (2) Ber. 1882, 1610. — (3) JB. f. 1881, 406.

Behandeln der Reactionsmasse mit salzsäurehaltigem Wasser bleibt das entstandene *Dimethyl-p-tolylsulfamid,* $SO_2[-N(CH_3)_2, -NH(C_7H_7)]$, zurück. Es wird zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Es ist ein weifser krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkt 90,5°, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwer in Benzol. Mit Natronlauge erwärmt löst es sich, nach dem Erkalten fallen Krystalle der Verbindung $SO_2[-N(C_7H_7)Na, -N(CH_3)_2]$ nieder, aus deren wässeriger Lösung Salzsäure und Kohlensäure das unveränderte Sulfamid wieder abscheiden. — *Diäthylamidosulfurylchlorid*, $SO_2[Cl, N(C_2H_5)_2]$, entsteht entsprechend und gleicht der Methylverbindung. Es ist ein gelbes, bei 208° siedendes Oel. Mit *Diäthylamin* auf 60° erhitzt liefert es *Tetraäthylsulfamid*, $SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$, ein gelbes, bei 249 bis 251° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel von ähnlichen Eigenschaften wie das Dimethyldiäthylsulfamid. Es wird wie dieses gereinigt. Beim Einleiten von *Dimethylamin* in Diäthylamidosulfurylchlorid entsteht ein Diäthyldimethylsulfamid, welches mit dem aus Diäthylamin und Dimethylamidosulfurylchlorid erhaltenen wahrscheinlich identisch ist. Es siedet wie dieses bei 229° unter theilweiser Zersetzung.

E. Nölting (1) beobachtete bei 8- bis 10stündigem Erhitzen von *Trichlormethylsulfochlorid*, CCl_3-SO_2Cl, in geschlossenen Röhren auf 200° völlige Zersetzung des Chlorids, unter Bildung von schwefliger Säure, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenstoffoxychlorid und Thionylchlorid. Die Reaction erfolgt demnach nach den Gleichungen : $CCl_3-SO_2Cl = CCl_4 + SO_2$ und $CCl_3-SO_2Cl = COCl_2 + SOCl_2$.

Nach R. Behrend (2) wird *Dimethylamidosulfurylchlorid* (s. oben) durch Wasser in der Kälte sehr langsam, beim Kochen schneller in *Dimethylsulfaminsäure*, $SO_2[N(CH_3)_2, OH]$, übergeführt, wobei in Folge weiterer Zersetzung auch etwas schwefels. Dimethylamin entsteht. Nach dem Eindampfen stellt die Säure

(1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 392; Monit. scientif. [3] **12**, 470. — (2) Ber. 1882, 1613.

eine weifse Krystallmasse dar, welche beim Neutralisiren ihrer Lösung mit kohlens. Baryum das *Baryumsalz* (+ H_2O) liefert. Die aus diesem Salze durch Zerlegen mit Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrates und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhaltene freie Säure ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei circa 165°, doch beginnt schon vorher Zersetzung. Mit Kalilauge, Salpetersäure und Wasser wird sie beim Kochen sehr langsam in schwefels. Dimethylamin übergeführt. Wird das Dimethylamidosulfurylchlorid mit der berechneten Menge Natriumäthylat in Alkohollösung zersetzt, so entsteht der *Dimethylsulfaminsäure-Aethyläther*, $SO_2[N(CH_3)_2, OC_2H_5]$, ein aromatisch riechendes gelbes Oel, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Beim Erhitzen wird der Aether vollständig zersetzt.

W. Spring und E. Legros (1) haben weitere (2) *Aetherunterschwefligsäuren* und einige *organische Disulfide* dargestellt. Zur Darstellung der neuen Aetherunterschwefligsäuren wurden die betreffenden Alkyljodide mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligs. Natrium in Wasser mehrere Stunden gekocht. Die neu erhaltenen Säuren sind die *orthopropyl-*, die *primäre isobutyl-* und die *amylunterschweflige Säure*. Ihre *Natriumsalze*, $3(C_3H_7S_2O_3Na).5H_2O$, $C_4H_9S_2O_3Na.H_2O$ und $C_5H_{11}S_2O_3Na.2H_2O$, krystallisiren prachtvoll, das der zuletzt genannten Säure in Blättern von einer Länge bis zu 12 cm. Die Salze lösen sich in Wasser und Alkohol und geben dieselben Zersetzungen in der Hitze wie das äthylunterschwefligs. Natrium (2), nämlich Alkyldisulfide, schwefels. Natrium und schweflige Säure. Mit anderen Alkylhaloïdderivaten konnten ätherunterschwefligs. Salze nicht erhalten werden, auch nicht unter den verschiedensten physikalischen Bedingungen. Es wurden in dieser Richtung untersucht : *Chloroform, Jodoform, Tetrachlorkohlenstoff, Aethy-*

(1) Belg. Acad. Bull. [3] 4, 29; Ber. 1882, 1938. — (2) JB. f. 1874, 201, 205 (äthylunterschwefligs. Natrium); f. 1881, 856 (methylunterschwefligs. Natrium).

lidenchlorid, *Orthopropylbromid*, *Isobutylbromid*, *Hexyljodid*, *Isopropyljodid* und *-bromid* und *Allyljodid*, (C_3H_5J). Die beiden zuletzt genannten Verbindungen reagiren langsam unter schliefslicher Bildung ihrer Disulfide, neben schwefels. Natrium und schwefliger Säure. Die ätherunterschwefligs. Salze scheinen nur dann bestehen zu können, wenn das Alkyl primär und gesättigt ist, während sie im anderen Falle sogleich in organische Disulfide, schwefels. Salze und schweflige Säure zerfallen. Bei organischen Gruppen von kleinem Molekulargewicht liefern auch die Bromide (1), bei gröfseren Gruppen nur noch die Jodide, bei noch gröfseren auch diese nicht mehr ätherunterschwefligs. Salze. — Die von Denselben gelegentlich der vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Disulfide waren *primäres* und *secundäres Propyldisulfid*, $(C_3H_7)_2S_2$, *Isobutyldisulfid*, $(C_4H_9)_2S_2$, und *Amyldisulfid*, $(C_5H_{11})_2S_2$. Es sind flüssige, widerlich riechende Körper, die in ihren Eigenschaften im Ganzen dem Aethyldisulfid gleichen. Das Orthopropyldisulfid wurde durch mehrstündiges Kochen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von orthopropylunterschwefligs. Natrium in Wasser als gelbliches Oel erhalten, unlöslich in Wasser und schwerer als dieses. Sein Siedepunkt ist 192,5°. Es besitzt den Geruch des Winterlauchs (Allium parrum). Das bei den oben erwähnten erfolglosen Versuchen zur Gewinnung der *isopropylunterschwefligen* Säure entstandene *Isopropyldisulfid* siedet bei 174,5°. Das in analoger Weise wie das Orthopropyldisulfid gewonnene Isobutyldisulfid siedet bei 220°. Das ebenso entstehende Amyldisulfid siedet bei 250°. Das *Allyldisulfid* (siehe oben) konnte nicht isolirt werden. Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit unterschwefligs. Natrium in zugeschmolzenen Röhren auf 150° entsteht *Thioacetaldehyd*, CH_3–CHS, der sich aber weiter zersetzt und bekannte Polymerisationsproducte giebt.

(1) JB. f. 1874, 201, 205 (äthylunterschwefligs. Natrium); f. 1881, 856 (methylunterschwefligs. Natrium).

R. Otto (1) berichtet weiter (2) über Synthesen von *Alkyldisulfoxyden* (3) durch Reaction von *alkylthiosulfons.* Salzen mit Halogenalkylen. Die Oxyde sind identisch mit den durch Oxydation der Mercaptane (Sulfhydrate) oder Alkyldisulfide und durch Erhitzen der Alkylsulfinsäuren mit wasserentziehenden Mitteln, sowie mit Wasser entstehenden Verbindungen gleicher Zusammensetzung. — Um *Aethyldisulfoxyd (Thioäthylsulfonsäure-Aethyläther),* $S=[SO_2C_2H_5, -C_2H_5]$, darzustellen, wurde die durch Oxydation des Aethyldisulfids mit Salpetersäure und Eindampfen erhaltene dickliche rohe *Aethylsulfonsäure* mit Phosphorpentachlorid in Aethylsulfonchlorid übergeführt, dieses vom entstandenen Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation getrennt. Das erhaltene *Aethylsulfonchlorid* ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von senfölartigem Geruche. Wasser führt es langsam in Sulfonsäure über. Es siedet bei 171°, wie auch Chancel und Gerhard (4) angaben, während Carius (5) 177,5° (corrigirt) für das aus der durch Kochen von schwefligs. Natrium mit Jodäthyl und Wasser und 171° für das aus der durch Oxydation von Aethylsulfhydrat dargestellten Säure gewonnene Chlorid angiebt. Das Chlorid (1 Mol.) wurde zur Ueberführung in *thioäthylsulfons. Kalium* nach und nach in eine ziemlich concentrirte Lösung von Einfach-Schwefelkalium (etwas mehr als 1 Mol.) in Wasser eingetragen, wobei starke Erwärmung eintrat. Die erhaltene schwach alkalische Lösung wurde zur Trockne verdunstet, das thioäthylsulfons. Salz mit kochendem absolutem Alkohol extrahirt, die Lösung mit Bromäthyl einige Stunden auf dem Wasserbade mäfsig erwärmt. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols wurde mit Wasser versetzt, wodurch der Thioäthylsulfonsäure-Aethyläther als braungelbes Oel gefällt wurde. Dieser wird zur Verseifung von beigemengtem Aethylsulfonsäureäthyläther mit Wasser ge-

(1) Ber. 1882, 121. — (2) JB. f. 1880, 936. — (3) Berzelius' JB. 21, 431; JB. f. 1876, 657, 658; f. 1877, 819, 820; f. 1878, 860. — (4) JB. f. 1852, 433. — (5) JB. f. 1870, 727.

kocht, der Thioäther mit Wasserdämpfen überdestillirt, wobei beigemengtes Aethyldisulfid zuerst übergeht. Der so erhaltene Thioäthylsulfonsäure-Aethyläther glich in jeder Beziehung dem von Löwig und Weidmann (1) durch Oxydation von *Aethylsulfhydrat* mit Salpetersäure dargestellten *schwefligs. Schwefeläthyl* oder Aethyldisulfoxyd, $(C_2H_5)_2S_2O_2$. Der Aether ist eine farblose, zwiebelartig riechende Flüssigkeit, die beim Erhitzen für sich bei 130 bis 140° unter Zersetzung destillirt, mit Wasserdämpfen aber unzersetzt übergeht. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 120° bleibt der Körper unzersetzt. Langes Erwärmen mit Kalilauge zersetzte ihn völlig, wobei *Aethyldisulfid*, $(C_2H_5)_2S_2$ (Siedepunkt 150 bis 152°) entstand, neben einer beträchtlichen Menge von *äthylsulfins.* Salz. Die Zersetzung war also auch hier (2) wohl im Sinne der Gleichung: $2(C_2H_5SO_2SC_2H_5) + H_2O = (C_2H_5)_2S_2 + C_2H_6SO_2 + C_2H_6SO_3$ verlaufen. Mit Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung behandelt, gab das Aethyldisulfoxyd Aethylmercaptan, dessen Quecksilberverbindung bei 77° schmolz. Mit concentrirter Salpetersäure lieferte das Aethyldisulfoxyd beim Erwärmen Aethylsulfonsäure, $C_2H_5SO_2OH$, mit Zinkstaub äthylsulfins. Zink und Zinkäthylmercaptid, entsprechend der Gleichung : $2(C_2H_5SO_2SC_2H_5) + Zn_2 = (C_2H_5SO_2)_2Zn + (C_2H_5)_2S_2Zn$. Bei gelindem Erwärmen des Thioäthers in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub entstanden, neben Aethylmercaptan, Zinkäthylmercaptid und äthylsulfins. Zink. — Die Alkyldisulfoxyde faſst Otto als Aether von Säuren der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}\overset{VI}{S}O_2SH$ auf, die zu den Sulfonsäuren oder den Sulfinsäuren in der gleichen Beziehung stehen, wie die unterschweflige Säure zu der Schwefelsäure oder der schwefligen Säure. — *Thiobenzolsulfonsäure-Aethyläther (Aethylphenyldisulfoxyd)*, $C_6H_5SO_2SC_2H_5$, wurde aus *thiobenzolsulfons. Kalium* mit Bromäthyl dargestellt. Jenes Salz wurde durch Zersetzung von Benzolsulfonchlorid mit einer

(1) Berzelius' JB. **21**, 431. — (2) Vgl. Pauly und Otto, JB. f. 1878, 837.

Lösung von Kaliumsulfhydrat oder durch mehrtägiges gelindes Erhitzen von Schwefel mit einer Lösung von benzolsulfins. Salz leicht erhalten. Der mit Wasser gefällte Aether wurde mit Petroleumäther ausgeschüttelt und über Schwefelsäure getrocknet. Er stellt ein farbloses, in Wasser und Petroleumäther unlösliches, mit Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnifs mischbares, mit Wasserdämpfen kaum flüchtiges Oel dar, das für sich nicht unzersetzt destillirbar ist. In seinem chemischen Verhalten gleicht es ganz den Disulfoxyden. Mit Zink und Schwefelsäure giebt es in alkoholischer Lösung Aethyl- und Phenylsulfhydrat, welches letztere durch Stehenlassen mit Ammoniak in offenem Gefäfse das bei 59 bis 60° schmelzende Phenyldisulfid liefert. Beim Erwärmen mit Zinkstaub in weingeistiger Lösung gab der Aether leicht Zinkäthylmercaptid und benzolsulfins. Zink, sowie etwas Aethylsulfhydrat. Mit Wasser 8 Stunden auf 120° erhitzt blieb er unverändert. Wässerige Kalilauge zersetzte ihn schnell, wobei Aethyldisulfid und *Benzolsulfinsäure*, $C_6H_5SO_2H$, entstanden. — *Thio-p-toluolsulfonsäure-Aethyläther (Aethyltolyldisulfoxyd)*, $C_7H_7SO_2SC_2H_5$, wurde analog der vorigen Verbindung dargestellt und gereinigt. Er ist ein farbloses Oel, welches in dünner Schicht mit der Luft in Berührung gebracht in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt, aber in trockener Luft wieder nach und nach flüssig und klar wird. Er ist in Wasser und Petroleumäther nicht, dagegen in Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnifs löslich. Beim Erhitzen für sich zersetzt er sich; mit Wasserdämpfen ist er kaum flüchtig. Sein chemisches Verhalten entspricht dem der beiden vorher beschriebenen Aether. Alkalilauge erzeugt Aethyldisulfid und *p-Toluolsulfinsäure,* $C_7H_7SO_2H$. Bei einstündigem gelindem Erwärmen des Thioäthers (etwas mehr als 1 Mol.) mit Aethylsulfhydrat (1 Mol.) entstanden Aethyldisulfid und Toluolsulfinsäure (Schmelzpunkt 85°), welche letztere sich mit Wasser in bei 74 bis 76° schmelzendes Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfonsäure zerlegte. — Eben so leicht wie *Bromäthyl* wirkt auch *Bromäthylen* auf alkylthiosulfons. Salze ein.

L. Brieger (1) hat das *Taurobetaïn* dargestellt, und zwar ähnlich wie P. Griefs (2) das *Trimethylbenzbetaïn* (2) aus Amidobenzoësäure. 1 Aeq. Taurin wurde mit dem Dreifachen der theoretischen Menge Kalihydrat, gelöst in Methylalkohol, und mit Jodmethyl (5 Aeq. auf 1 Aeq. Taurin) in lose verkorkten Flaschen 24 Stunden lang der Ruhe überlassen, das Ganze zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen, das Filtrat mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde mehrmals in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Sein Jod- und Aschengehalt nimmt so allmählich ab, verschwindet aber nicht völlig. Um den Körper ganz von Jod zu befreien, wurde er mit Silberoxyd in der Kälte kurze Zeit behandelt, das gebildete Jodsilber rasch abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert, eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. Nach wiederholtem Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol war der Körper rein. Er stellt weifse zarte Nadeln von der Formel $C_5H_{13}O_3N$ dar, die beim Kochen mit Natronlauge *Trimethylamin* ausgeben. Es ist der beschriebene Körper Taurobetaïn, $\underbrace{CH_2-N(CH_3)_3-O-SO_2-CH_2}$. Seine Salze zersetzt schon Alkohol. Ein Platindoppelsalz bildet es nicht. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 240°. Beim Kochen mit Barytwasser lieferte es neben Trimethylamin ein in Wasser lösliches *Baryumsalz*, das noch stickstoffhaltig war. Das Taurobetaïn ist nicht giftig.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

Benzoldisulfoxyd (Thiobenzolsulfosäure-Phenyläther) krystallisirt nach der von R. Otto (3) mitgetheilten Untersuchung von

(1) Zeitschr. physiol. Chem. (1883) 7, 35. — (2) JB. f. 1873, 784. — (3) Ber. 1882, 131.

Köbig und Fock monosymmetrisch, a : b : c = 1,4460 : 1 : 1,4709; β = 64°36′. Es bildet kurze, dicke Prismen mit den Flächen (110)∞P, (001)0P, (010)∞P∞, ($\bar{1}$11)P, oft auch ($\bar{1}$01)P∞ — oder tafelförmige Zwillinge nach letzterer Fläche; Winkel : (110):($\bar{1}$10) 74°52′, (110):(001) 74°53′, (001) : ($\bar{1}$11) 70°46′. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene.

L. Henniges (1) hat die Krystallform des *sulfanils. Natriums* und *Baryums* bestimmt. Beide Salze krystallisiren rhombisch. Beim Natriumsalz (+ 2 H_2O) ist a : b : c = 0,7855 : 1 : 0,7948. Es bildet ziemlich grofse matte, rothe Krystalle mit den Flächen (001)0P und (111)P und den Winkeln (111) : (1$\bar{1}$1) 58°23′ und (111) : (11$\bar{1}$) 75°42′30″. Die Ebene der optischen Axen ist (010)∞P̆∞. Die Krystalle zeigen starke Doppelbrechung. — Beim Baryumsalz (+ 3½ H_2O) ist a : b : c = 0,6202 : 1 : 0,5545. Beobachtet wurden die Flächen (110) ∞P, (010)∞P̆∞ und (101)P̄∞ und die Winkel (110):(1$\bar{1}$0) 63°37′ sowie (110):(101) 55°30′. Die Krystalle sind braun, die Ebene der optischen Axen ist (001).

A. Calm (2) beschrieb weitere Salze und das Chlorid der von Ihm und Heumann (3) dargestellten *p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure.* Die Salze sind meistens schön röthlichgelb gefärbt und schön glänzend. Das *Kaliumsalz* bildet in viel heifsem Wasser und in Alkohol lösliche Blättchen. Auch das *Ammoniumsalz* stellt Blättchen dar. Das *Silbersalz* ist hellorangegelb. Das *Baryumsalz* bildet, aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt, kleine gelbe dicke Spiefse. Das *Calciumsalz* stellt goldgelbe, das *Bleisalz* rothgelbe, glänzende Blättchen dar. *p-Dichlorazobenzolmonosulfochlorid*, $C_{12}H_7N_2Cl_2SO_2Cl$, wurde durch Erwärmen des bei 160° getrockneten p-dichlorazobenzolsulfos. Natriums mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirte aus Aether in langen, dunkelorangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 161°. Ein *Amid* wurde nicht erhalten.

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 526 f. (Ausz.). — (2) Ber. 1882, 2558. — (3) JB. f. 1880, 572.

H. Limpricht (1) bestätigt, dafs bei der Reduction der *α-Azobenzoldisulfosäure* (2) mit Zinnchlorür nicht die *α-Hydrazobenzoldisulfosäure* (3), sondern wie Laar (4) angab, Sulfanilsäure entsteht.

P. Rodatz (5) erhielt durch Erhitzen der *α-Azobenzoldisulfosäure* Limpricht's (6) oder auch ihres *Chlorids* (Schmelzp. 222°) mit Salzsäure auf 150° *p-Amidobenzolmonosulfosäure (Sulfanilsäure)*, wodurch die von Laar (7) aufgestellte Formel der *α*-Disulfosäure $SO_3H_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4SO_3H_{[4]}$ *(Azobenzoldi-p-sulfosäure)* bestätigt wird (vgl. auch Janovsky (8). — Wird das *Chlorid der β-Azobenzoldisulfosäure*, das nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 120° schmilzt, ebenso mit Salzsäure erhitzt, so resultiren *p- und m-Amidobenzolmonosulfosäure*, und zwar in annähernd gleichen Mengen. Die *β*-Disulfosäure hat also die Constitution $SO_3H_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4SO_3H_{[3]}$, wonach sie *p-m-Azobenzoldisulfosäure* ist (vgl. dagegen Janovsky (8)). Sie entsteht auch bei der Oxydation eines Gemisches gleicher Moleküle p- und m-amidobenzolmonosulfos. Kaliums mit übermangans. Kalium neben der *α*-Disulfosäure und m-Azobenzoldisulfosäure (Schmelzpunkt des Chlorids 162°, des Amids 290°).

P. Rodatz (9) hat *vierfach- und sechsfach-gebromte Azobenzoldisulfosäuren* dargestellt, indem Er die Kaliumsalze gebromter Amidobenzolmonosulfosäuren bekannter Structur in verdünnter wässeriger Lösung mit übermangans. Kalium oxydirte. Eine besondere Feststellung der Structur der Azosäuren unterblieb. — Die *Tetrabromazobenzoldisulfosäure*, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3H)_2 \cdot 5H_2O$, von der Structur $SO_3H_{[5]}Br_{[4]}Br_{[2]}C_6H_2N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_2Br_{[2]}Br_{[4]}SO_3H_{[5]}$, wurde aus der von Berndsen (10) aus *(α-)m-Amidobenzolmonosulfosäure* durch Einwirkung von 2 Mol. Brom erhaltenen Säure von der Structurformel $C_6H_2NH_{2[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}$

(1) Ber. 1882, 1156. — (2) JB. f. 1881, 871. — (3) Daselbst. — (4) JB. f. 1881, 873. — (5) Ann. Chem. 215, 218; auch von H. Limpricht mitgetheilt (Ber. 1882, 1155). — (6) JB. f. 1881, 871. — (7) JB. f. 1881, 873. — (8) Dieser JB. Azoverbindungen. — (9) Ann. Chem. 215, 217. — (10) JB. f. 1875, 634.

$SO_3H_{[5]}$ (1) durch Oxydation bei etwa 45° erhalten. Das neutrale *Kaliumsalz* (+ $3H_2O$) der Azosäure scheidet sich in rothen, in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht löslichen Blättchen aus. Aus dem fleischrothen *Baryumsalz* (+ H_2O), das in Wasser unlöslich ist, wurde durch verdünnte Schwefelsäure die freie *Tetrabromazobenzoldisulfosäure* abgeschieden. Sie krystallisirt aus Wasser in rothen feinen Nadeln, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. Das *Calciumsalz* (+ $4H_2O$) bildet gelbrothe mikroskopische Blättchen. Das *Bleisalz* (+ 2,5 H_2O) stellt einen rothen, in Wasser unlöslichen, krystallinischen Niederschlag dar. Das *Chlorid*, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2Cl)_2$, ist ein rothes Pulver, schwer in Aether, leichter in Benzol löslich. Aus letzterem krystallisirt es in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 232 bis 233°. Das *Sulfamid*, $C_6H_4Br_4N_2(SO_2NH_2)_2$, ist kaum in Wasser, besser in Weingeist löslich. Es bildet gelblichrothe mikroskopische Nädelchen. Zinnchlorür entfärbt die Tetrabromazobenzoldisulfosäure beim Erwärmen in saurer Lösung. Es entsteht wieder die obige *Dibromamidobenzolmonosulfosäure*, aus der die Tetrabromazoverbindung hervorgegangen war. Eine *Hydrazosäure* wurde nicht dabei erhalten. — Durch Oxydation des Kaliumsalzes der von Jordan (2) aus m-Hydrazobenzoldisulfosäure mit Brom und Wasser erhaltenen *Tetrabromhydrazobenzoldisulfosäure* mit übermangans. Kalium bei 50° entstand nicht die oben beschriebene, sondern eine andere *Tetrabromazobenzoldisulfosäure*, deren *Kaliumsalz* auch in kaltem Wasser leicht löslich ist, aber durch Weingeist als rother amorpher Niederschlag gefällt wird. Auch das *Baryumsalz* und das *Chlorid* konnten nicht in Krystallen erhalten werden. — Wurde das Kaliumsalz der von Limpricht (3) aus o-Amidobenzolsulfosäure mit Brom dargestellten *Dibrom-o-amidobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_2NH_{2[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}SO_3H_{[6]}$, mit übermangans. Kalium oxydirt und die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit con-

(1) Bäfsmann, JB. f. 1878, 841. — (2) JB. f. 1880, 911. — (3) JB. f. 1876, 651.

seutrirt, so krystallisirte nichts aus. Es wurde daher zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht. Auch diese Lösung lieferte keine Krystalle. Eben so wenig wie das *Kaliumsalz* wurde das *Chlorid* krystallisirt erhalten. — Die *Tetrabromazobenzoldisulfosäure* (+ $2H_2O$), $SO_3H_{[4]}Br_{[2]}Br_{[6]}C_6H_2N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_2Br_{[6]}Br_{[2]}SO_3H_{[4]}$, wurde durch Oxydation der von Schmitt (1) aus Sulfanilsäure und Brom erhaltenen Säure von der Structur (vgl. Lenz (2)) $C_6H_2NH_{2[1]}Br_{[2]}SO_3H_{[4]}Br_{[6]}$, mit übermangans. Kalium bei 50° dargestellt. Sie bildet schöne rothe Blättchen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Das *Kaliumsalz* (+ $2H_2O$) stellt langgestreckte, flache, dunkelrothe Blätter dar, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, etwas in heifsem Weingeist löslich. Das *Baryumsalz* (+ $3H_2O$) ist ein fleischrother, in Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. Das *Calciumsalz* (+ $4H_2O$) krystallisirt aus Wasser in rothen rhombischen Blättchen, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Das *Bleisalz* bildet braunrothe, wasserfreie, mikroskopische Blättchen, die in kaltem Wasser kaum, in heifsem etwas leichter löslich sind. Das *Chlorid*, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2Cl)_2$, ist in Aether schwer, in Benzol leicht löslich. Es krystallisirt aus letzterem in gelbbraunen, bei 258 bis 262° schmelzenden Blättchen. Das *Sulfamid*, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2NH_2)_2$, ist sehr schwer in Wasser, leichter in Ammoniak und Weingeist löslich. Es bildet lange hellviolette Nadeln von Seideglanz. Bei längerem Kochen mit Zinnchlorür wird diese Tetrabromazobenzoldisulfosäure entfärbt, unter Rückbildung der *Dibromamidobenzolmonosulfosäure*, aus der sie hervorgegangen war. Eine *Hydrazosäure* entstand nicht dabei. — Die *Hexabromazobenzoldisulfosäure* (+ xH_2O) von der Structur $C_6HBr_{[2]}SO_3H_{[3]}Br_{[4]}Br_{[6]}N_{[1]}{=}N_{[1]}Br_{[6]}Br_{[4]}SO_3H_{[3]}Br_{[2]}C_6H$ wurde durch Oxydation der durch Vermischen der m-Amidobenzolmonosulfosäure mit 3 Mol. Brom entstehenden *Tribrom-m-amidobenzolmonosulfosäure*, $C_6HNH_{2[1]}Br_{[6]}Br_{[4]}SO_3H_{[3]}Br_{[2]}$, mit übermangans. Kalium bei 70 bis 80° erhalten. Beim Erkalten der heifs filtrir-

(1) JB. f. 1861, 620. — (2) JB. f. 1876, 688.

ten Reactionsflüssigkeit schied sich das *Kaliumsalz* (+ 3 H_2O) der neuen Azosäure in gelben Nadeln aus, die schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Weingeist löslich sind. Das *Baryumsalz* (+ 2 H_2O) wurde durch Versetzen der weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure, Verdunsten des Filtrates, Kochen des Rückstands mit kohlens. Baryum in wässeriger Lösung und Eindampfen des Filtrats in gelbrothen Prismen erhalten. Es ist ziemlich schwer in heifsem Wasser löslich, krystallisirt aber nur langsam wieder aus. Durch Zerlegen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und starkes Eindampfen des Filtrates wird die freie Hexabromazobenzoldisulfosäure in gelbrothen, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslichen Nadeln erhalten. Ihr *Calciumsalz* (+ 7 H_2O) krystallisirt aus heifsem Wasser in rothen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem löslich sind. Das *Bleisalz* (+ 4 H_2O) bildet gelbe hexagonale abgestumpfte Pyramiden, die gleichfalls in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. Das *Chlorid*, $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_2Cl)_2$, ist in Aether kaum, in Benzol schwer löslich und stellt violette Tafeln vom Schmelzp. 222 bis 224° vor. Das *Sulfamid*, $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_2NH_2)_2$, bildet gelbbraune, undeutliche, ziemlich leicht in heifsem Wasser und Weingeist lösliche Krystalle. Längeres Kochen mit saurer Zinnchlorürlösung entfärbt die Hexabromazobenzoldisulfosäure unter Rückverwandlung derselben in die Amidosäure, aus welcher sie hervorgegangen war. Eine *Hydrazosäure* entstand dabei nicht.

H. Wilsing (1) bespricht einige *Oxyazobenzolsulfosäuren*. Sie werden durch Erwärmen des Azoxybenzols mit rauchender Schwefelsäure gewonnen, wobei zunächst das Azoxybenzol in Oxyazobenzol (Phenoldiazobenzol), $(OH)C_6H_4N{=}NC_6H_5$, übergeht (2). Es resultiren je eine Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure, die Trisulfosäure immer in bei weitem überwiegender Menge. Die *Monosulfosäure* entsteht am reichlichsten beim

(1) Ann. Chem. 215, 228; auch von H. Limpricht mitgetheilt, Ber. 1882, 1295. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 573; f. 1881, 485.

Erhitzen von 1 Thl. Azoxybenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 110°, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser krystallisirt die Monosulfosäure in kleinen, metallisch glänzenden röthlichen Blättern aus, in der Mutterlauge bleiben die höheren Sulfosäuren. Um diese darzustellen, erhitzt man Azoxybenzol mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure zwei bis drei Stunden lang auf circa 150°. Es entsteht sehr viel Tri-, wenig Di- und Tetrasulfosäure. Bei höherem Erhitzen oder bei Anwendung von mehr Schwefelsäure tritt Verkohlung ein, die Ausbeute an Tetrasulfosäuse wird dagegen nicht erhöht. Zur Trennung der Sulfosäuren wird mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Monosulfosäure nach 24 Stunden abfiltrirt, sodann mit Kalkhydrat die Mutterlauge neutralisirt und die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlens. Kalium gefällt. Die eingedampfte Flüssigkeit läfst zunächst das Kaliumsalz der Disulfosäure auskrystallisiren, dann dasjenige der Tetrasulfosäure. Aus der Mutterlauge wird das Kaliumsalz der Trisulfosäure nach dem Neutralisiren mit Essigsäure durch Alkohol gefällt. Alle diese Salze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. — Die *Oxyazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}N(OH)C_6H_4$, ist in Wasser sehr leicht, schwerer in verdünnten Säuren und in Weingeist löslich. Ihr *Kaliumsalz* ($+ H_2O$) bildet gelbrothe glänzende Blättchen oder dünne flache Nadeln, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, schwer in Weingeist löslich. Das *Baryumsalz* ist wasserfrei, in heifsem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in röthlichgelben Blättchen. Auch das *Silber-* und *Bleisalz* wurden dargestellt. *Oxyazobenzolmonosulfochlorid* ist in Benzol und Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 122°. *Oxyazobenzolmonosulfamid* vom Schmelzpunkt 212° entsteht aus dem Chlorid mit Ammoniak. Es ist schwer in Wasser und kaltem, leicht in heifsem Weingeist löslich. Das Kaliumsalz der Monosulfosäure reagirt nicht mit Brom oder Bromwasser. Mit Zinnchlorür reducirt liefert es kein Anilin, die Gruppen HO und SO_3H sind demnach nicht in demselben Benzolrest enthalten. Wilsing hält die Säure

für verschieden von dem von Griefs (1) aus p-Diazobenzolsulfosäure und Phenol erhaltenen isomeren p-Azosulfoxylbenzol-Phenol. Er kommt zu diesem Schlusse durch eine Vergleichung der Salze und Chloride beider Verbindungen. Das *Kaliumsalz* des Griefs'schen Körpers ist wasserfrei und schwerer löslich als das des Seinigen. Das *Baryumsalz* der Griefs'schen Verbindung enthält 2 bis 5 Mol. Wasser, ihr *Chlorid* stellt rothe, in Benzol schwer lösliche Nadeln dar, die bei 250° ohne zu schmelzen verkohlen. — *Oxyazobenzoldisulfosäure,* $C_{12}H_7N_2(OH)(SO_3H)_2$, stellt gelbrothe Nadeln vor, die in Wasser sehr leicht, in verdünnten Säuren etwas schwerer löslich sind. Das *Kaliumsalz* (+ $2H_2O$) bildet dunkelrothe Nadeln, die etwas leichter in kaltem Wasser löslich sind als das Kaliumsalz der Monosulfosäure. Es ist in heifsem Wasser leicht, schwer in Weingeist löslich. Das *Baryumsalz* (+ H_2O) ist rothgelb, schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser löslich. Auch das *Silbersalz* wurde dargestellt. Brom und Bromwasser wirken nicht auf die Lösung des Kaliumsalzes ein, Zinnchlorür entfärbt sie. — *Oxyazobenzoltrisulfosäure*, $C_6H_2(OH)(SO_3H)_2N{=}N(SO_3H)C_6H_4$, bildet kleine flache rubinrothe Nadeln mit grünlichem Metallglanz, die an der Luft zerfliefsen und in verdünnten Säuren etwas schwerer als in Wasser, in Weingeist leicht, in Aether nicht löslich sind. Das *Kaliumsalz,* $C_{12}H_6N_2(OK)(SO_3K)_3 . 3H_2O$, bildet goldgelbe mikroskopische Nadeln, die leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser, schwer in Weingeist löslich sind. Das *Baryumsalz,* $[C_{12}H_6N_2(OH)(SO_3)_3]_2Ba_3 . 7H_2O$, ist dunkelbraun, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Das *Bleisalz,* $[C_{12}H_6N_2(O, SO_3)Pb . (SO_3)_2Pb] . 1{,}5H_2O$, ist gelbroth, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. *Oxyazobenzoltrisulfochlorid* stellt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol ein rothes krystallinisches Pulver dar vom Schmelzpunkt 217 bis 220°. Bei längerem Behandeln mit concentrirter Ammoniaklösung geht es in *Oxyazobenzoltrisulfoamid* über: kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 260°, die

(1) JB. f. 1878, 483.

in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser und in Weingeist schwer löslich sind. Brom und Bromwasser erzeugen in der Lösung des Kaliumsalzes der Trisulfosäure unter Entfärbung einen weifsen Niederschlag, der Tribromphenol vom Schmelzpunkt 92° ist. Reductionsmittel führen die Trisulfosäure nach der Gleichung : $C_6H_2(OH)(SO_3H)_2N{=}N(SO_3H)C_6H_4 + 4H = C_6H_2(OH)(SO_3H)_2NH_2 + C_6H_4(SO_3H)NH_2$ in *Sulfanilsäure* und *p-Amidophenoldisulfosäure* über; die *Hydrazosäure* der Trisulfosäure entsteht nicht. Die p-Amidophenoldisulfosäure fällt auf Essigsäurezusatz aus der ziemlich concentrirten Lösung ihres Kaliumsalzes in Form des *sauren Kaliumsalzes* aus. Dieses $[C_6H_2(NH_2, OH, SO_3H, SO_3K).H_2O]$ bildet gelbliche bis röthliche lange Nadeln oder Prismen, die schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich sind. Das *saure Ammoniumsalz* ($+ H_2O$) stellt röthliche quadratische, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser lösliche Prismen dar. Das *neutrale Bleisalz* ($+ H_2O$) besteht aus mikroskopischen Blättchen, die in Wasser fast nicht, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich sind. Wird es mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so wird die freie *p-Amidophenoldisulfosäure*, $C_6H_2(NH_2)(OH)(SO_3H)_2$ ($OH : NH_2 = 1 : 4$) abgeschieden. Sie bildet feine weifse Nadeln, die an der Luft zerfliefsen, leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Die freie Säure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung. Ihre alkalischen Lösungen fluoresciren schön blau, ähnlich wie Chininlösungen. Wird das saure p-amidophenoldisulfos. Kalium mit wenig Wasser und mit salpetriger Säure behandelt, so geht es mit grünlichgelber Farbe in Lösung. Weingeist fällt jetzt neutrales *p-diazophenoldisulfos. Kalium*, $C_6H_2{\equiv}[-N{=}N{-}O{-}, {=}(SO_3K)_2].H_2O$, in schwefelgelben Nadeln, die in kaltem Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich sind. In der Mutterlauge ist freie p-Diazophenoldisulfosäure enthalten. Dieselbe entwickelt mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bei gelindem Erwärmen Stickstoff und geht in *Bromphenoldisulfosäure* über, die sich unter Abspaltung von Schwefelsäure leicht zersetzt. Salze der gebromten Säure konnten nicht erhalten werden. Wird sie mit

Wasser längere Zeit gekocht, so geht sie in eine neue *Hydrochinondisulfosäure*, $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$, über, deren *Kaliumsalz* (+ H_2O) beim Eindampfen seiner Lösung in gelbrothen glänzenden Krusten erhalten wird. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösungen der freien Säure und ihres Kaliumsalzes geben mit Eisenchlorid violette Färbungen. Ihr *Baryum-* und *basisches Bleisalz* sind in Wasser schwer, in verdünnter Essigsäure leicht löslich. — Die Structurformel der *Oxyazobenzoltrisulfosäure* ist nach Wilsing : $C_6H_2(OH)_{[1]}(SO_3H)_2N_{[4]}=N_{[4]}(SO_3H)_{[1]}C_6H_4$. — Die *Oxyazobenzoltetrasulfosäure*, $C_{12}H_5N_2(OH)(SO_3H)_4$, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Ihr *Kaliumsalz*, $C_{12}H_5N_2(OK)(SO_3K)_4 . 7,5 H_2O$, bildet lange feine goldgelbe Nadeln, die in heifsem Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich sind. Das *Baryumsalz*, $C_{12}H_5N_2(OH)(SO_3)_4Ba_2 . 7 H_2O$, ist gelbroth, krystallinisch, schwer in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser löslich. Das *Bleisalz* ist schwer löslich. Zinnchlorür entfärbt die Lösung der Säure. Bromwasser fällt das bei 92° schmelzende Tribromphenol aus.

W. Levin (1) bestimmte das *o-Amidosulfiphenol* und das *m-Diamidosulfibenzol* krystallographisch. Das o-Amidosulfiphenol *(o-Amidophenolmonosulfosäure)*, $C_6H_3(OH)NH_2(SO_3H)$, krystallisirt monosymmetrisch, a : b : c = 1,0826 : 1 : 1,2388; β = 80°02′. Folgende Formen wurden beobachtet (110)∞P, (001)0P, bisweilen noch (101)—P∞. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zu (010). Die Doppelbrechung ist positiv, die Farbe der Krystalle roth. Die Winkelmessungen ergaben : (110):(1$\bar{1}$0) 93°40′30″, (110):(001) 83°12′ und (101):(001) 43°15′. — Von dem m-Diamidosulfibenzol *(m-Diamidobenzolmonosulfosäure (2))*, $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$, krystallisirt die eine Modification, welche Lewin mit (α-) bezeichnet, monosymmetrisch, a : b : c = 1,3137 : 1 : 1,3628; β = 81°28′30″. Von Flächen wurden beobachtet (001)0P, (100)∞P∞, (010)∞P∞, (110)∞P, (120)∞P2, ($\bar{1}$22) + P2 und selten ($\bar{1}$01) + P∞. Folgende Winkelwerthe wurden erhalten : (100):(001) 81°28′30″, (120):(010)

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 521 (Ausz.). — (2) JB. f. 1880, 908.

21°03′ und (12$\bar{2}$):(120) 35°40′30″. Die Ebene der optischen Axen war (010). Die β-Modification krystallisirt asymmetrisch, a : b : c = 0,4244 : 1 : 0,9282; A = 83°09′, B = 105°10′, C = 92°44′30″, α = 82°08′45″, β = 105°38′30″, γ = 94°44′; Flächen : (110)∞P′, (1$\bar{1}$0)∞′P, (001)0P, (011),$\bar{P}$′∞, selten ($\bar{1}$32)$^3/_2$,P3. Die Messungen ergaben : (110):(1$\bar{1}$0) 44°48′, (110) : (001) 78°51′30″, (1$\bar{1}$0):(001) 73°0′, (011):(110) 63°12′, (011) : (001) 44°55′. Die Doppelbrechung ist stark und negativ.

Nach A. Fock (1) krystallisirt *Aethylphenylsulfon*, C_6H_5 $-SO_2-C_2H_5$, vom Schmelzpunkt 42° monosymmetrisch; a : b : c = 2,6666 : 1 : 1,4540; β = 86°57′. Es wurden folgende Formen beobachtet : ∞P∞(010), ∞P∞(100), — P(111), + P($\bar{1}$11), ∞P2(210), — P∞(101), — 3P3(311), — 3P$^3/_2$(321). Die Messungen ergaben : (111):(010) 38°43′, (111):($\bar{1}$11) 34°21′ und (101):(100) 59°04′. Durch (100) gesehen, tritt eine der optischen Axen in der Symmetrieebene aus, wenig geneigt gegen die Normale zu (100). Die erste Mittellinie ist um circa 46$^1/_2$° im stumpfen Winkel gegen die Verticalaxe geneigt, 2 V ist demnach circa = 70 bis 80°.

Aethyl-p-tolylsulfon, C_6H_4=[$-CH_3$, $-SO-O-C_2H_5$], vom Schmelzpunkt 55 bis 56°, krystallisirt nach A. Fock (2) rhombisch, a : b : c = 1,3872 : 1 : 0,7291. Ein Präparat zeigte die Flächen P(111), ∞$\bar{P}$∞(010), $\breve{P}$∞(101); ein anderes, aus Wasser krystallisirtes, stellte dünne, nach der Verticalaxe verlängerte Nadeln dar mit den Flächen ∞$\bar{P}$∞(010), ∞P(110) und P(111) und den Fundamentalwinkeln : (101) : ($\bar{1}$01) 55°27′ und (111) : (010) 57°10′. Bei jenem zuerst untersuchten Präparate war (010) die optische Axenebene. Ferner war 2H_a = 79°32′, 2H_o = 90°32′ und 2V = 84°0′.

Chase Palmer (3) hat das Verhalten des *m-Toluolmonosulfamids* bei der Oxydation untersucht, um zu erfahren, ob oxydable Reste, die in der Metastellung zu einer negativen

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 46. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 47. — (3) Am. Chem. J. 4, 142.

Atomgruppe in *Benzoldiderivaten* stehen, sich dabei ähnlich solchen Resten verhalten, die in Ortho-, oder solchen, die in Parastellung zu negativen Atomgruppen stehen. Das m-Toluolmonosulfamid wurde nach der Methode von Hübner und Müller (1) durch Sulfuriren des o-Bromtoluols mit rauchender Schwefelsäure, Ersetzen des Broms in der gebromten Monosulfosäure durch Wasserstoff, Behandlung des Natriumsalzes der so entstehenden m-Toluolmonosulfosäure mit Phosphorpentachlorid und Kochen des so erhaltenen rohen m-Toluolmonosulfochlorids mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bereitet. Das entstandene m-Toluolmonosulfamid wurde mit Aether extrahirt und aus Wasser wiederholt umkrystallisirt. Es zeigte nun den richtigen Schmelzpunkt 90 bis 91° (2). Um sein Verhalten gegen alkalische Oxydationsmittel zu untersuchen, wurden 5 g desselben mit einer schwach alkalisch gemachten Lösung von 20 g übermangans. Kalium in 500 ccm Wasser etwa 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde der geringe Ueberschufs des Permanganats durch etwas schweflige Säure zerstört, das Filtrat von den Manganoxyden mit Salzsäure angesäuert und die Lösung erkalten lassen. Die auskrystallisirende Säure wurde zwei- oder dreimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wonach sie unter theilweiser Zersetzung bei 235° (uncorrigirt) schmolz. Das *Baryumsalz* wurde aus seiner concentrirten Lösung krystallisirt erhalten. Es hatte die Zusammensetzung $[C_6H_4(CO_2)(SO_2NH_2)]_2Ba . 4H_2O$. Diese Säure ist identisch mit der *Sulfobenzaminsäure* von Limpricht und Uslar (3) und von Engelhardt (4), welche Limpricht und Uslar durch Erhitzen des Sulfobenzamids, $C_6H_4=[-SO_2NH_2, -CONH_2]$, oder des äthylsulfobenzoës. Ammoniums mit Kaliumhydrat, sowie durch Behandeln der Verbindung $C_7N_2H_6SO_2$ (aus Sulfobenzamid mit Phosphorpentachlorid erhalten) mit Kaliumhydrat gewannen, Engelhardt durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Benzonitril erhielt. Die *Sulfo-*

(1) JB. f. 1870, 746; f. 1871, 669. — (2) Vgl. Müller, JB. f. 1871, 671. — (3) JB. f. 1858, 275 f. — (4) Daselbst, 278.

benzaminsäure ist nach ihrer Darstellung durch Palmer als *m-Sulfamidobenzoësäure*, C_6H_4=[$-SO_2NH_2$, $-CO_2H$], anzusprechen. Der Name Sulfobenzaminsäure ist nicht correct, da die Gruppe NH_2 nicht in die Carboxyl-, sondern in die Sulfogruppe eingetreten ist. Die Oxydation mit Permanganat geht beim m-Toluolsulfamid, wie beim p-Toluolsulfamid, langsam von statten, abweichend vom o-Derivat, welches bei Einhaltung derselben Bedingungen rasch oxydirt wird (1). — Als 5 g m-Toluolsulfamid mit 15 g Kaliumdichromat und 20 g, zuvor mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt worden waren, war die Oxydation beendigt. Es war wieder die m-Sulfamidobenzoësäure entstanden. Das m-Toluolsulfamid verhält sich also auch gegen Chromsäure wie die p-Verbindung (2) und abweichend von dem o-Derivat. Wahrscheinlich schließen sich alle m-Verbindungen in ihrem Verhalten bei der Oxydation den p-Derivaten und nicht den o-Verbindungen an.

Nach A. Fock (3) krystallisirt *p-Toluolsulfosäure-Aethyläther*, C_6H_4=[$-CH_3$, $-SO_2-O-C_2H_5$], vom Schmelzpunkt 30° monosymmetrisch, a : b : c = 1,2067 : 1 : 1,7381; β = 88°15′. Folgende Formen wurden beobachtet : $-$ P∞(101), + P∞ ($\bar{1}$01), ∞P∞(100), $-$ P(111). + 2P2($\bar{1}$21). Die Fundamentalmessungen ergaben : (101):(10$\bar{1}$) 69°32′, (101):(100) 34°12′ und (101) : (111) 44°20′.

p-Thiotolylsulfosäure-Tolyläther (Thio-p-toluolsulfosäure-Tolyläther, p-Toluoldisulfoxyd), $C_{14}H_{14}S_2O_2$, krystallisirt nach einer Untersuchung von A. Fock (4) monosymmetrisch, a : b : c = 0,4463 : 1 : 1,0294; β = 87°04′. Es zeigt kleine sechsseitige Tafeln nach (001) mit den Flächen (001) 0P, (110) ∞P, (010) ∞P∞, (111) $-$P und ($\bar{1}$11) + P. Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen nach (010). Die optische Axenebene steht senkrecht

(1) Vgl. JB. f. 1872, 608; f. 1879, 754. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 608; f. 1873, 779. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 47. — (4) Zeitschr. Kryst. 7, 45; mit mehreren Abweichungen auch Ber. 1882, 133. Die an letzter Stelle angegebenen Beobachtungen waren mit anderen Krystallen erhalten worden.

zu (010). Die Dispersion der optischen Axenebenen für die verschiedenen Farben ist bei den Krystallen dieser Verbindung sehr grofs, indem die Axenebene für Roth zu der für Violett fast senkrecht steht. Winkel: (110):(1$\bar{1}$0) 48°02′, (001):(110) = 87°19′, ($\bar{1}$11):(001) 70°44′. Der Prismenwinkel wurde an einer Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol zu 48°02′, an einer solchen aus reinem Benzol zu circa 52° gefunden.

R. W. Mahon (1) hat *Benzoylderivate* des α- und *β-Xylolsulfamids* aus m-Xylol dargestellt, indem Er Gemische der beiden Sulfamide mit Benzoylchlorid in molekularen Verhältnissen auf 150 bis 160° erhitzte, das Rohproduct aus heifsem Alkohol krystallisirte uud aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirte. Es stellte danach kurze farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 149 bis 151° (uncorrigirt). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung lieferte es α-Xylolsulfoamid, es war also ein Derivat des letzteren. Aus der Lösung des Körpers in Ammoniak fällte Chlorbaryum nach Verjagen des Ammoniaküberschusses einen weifsen krystallinischen Niederschlag aus. Es war das *Baryumsalz* $[C_6H_3(CH_3)_2SO_2NC_7H_5O]_2Ba$ des *α-Xylolsulfobenzoylamids*, $C_6H_3(CH_3)_2SO_2NH(C_7H_5O)$. Dasselbe Salz entstand auch durch Kochen des freien α-Sulfamids mit kohlens. Baryum. Es krystallisirt in feinen farblosen Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Das *Calciumsalz* (+ H_2O) krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und sich auch in Alkohol und Aether lösen. Auch aus Alkohol krystallisirt es mit 1 Mol. Krystallwasser. — Aus den letzten Mutterlaugen von den Krystallen des α-Xylolsulfobenzoylamids wurde bei nahezu gänzlichem Eindampfen zur Trockne ein öliges Product abgeschieden, welches zu einer gummiartigen Masse erstarrte und Krystalle des α-Xylolsulfobenzoylamids eingeschlossen enthielt. Das Oele löste sich leicht in Ammoniak und in Alkalicarbonatlösungen, Salzsäure fällte es wieder aus. Auch aus der Lösung seines Calciumsalzes, welches durch Kochen

(1) Am. Chem. J. 4, 192.

des Oeles mit kohlens. Calcium und Wasser entsteht, wird es durch Salzsäure wieder ausgefällt. Analog dem Calciumsalz entsteht das Baryumsalz. Zur Reinigung des öligen Products, welches wahrscheinlich das *β-Xylolsulfobenzoylamid* war, wurde die Lösung seines Calciumsalzes eingedampft, das erhaltene gummiartige Calciumsalz in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Es fiel ein Gemisch von Krystallen des α-Xylolsulfobenzoylamids mit dem öligen β-Derivat aus. Durch Erhitzen mit Wasser wurden diese mechanisch getrennt. Da das β-Xylolsulfobenzoylamid derart aber nicht völlig gereinigt werden konnte, so wurde von der Analyse seiner Salze abgesehen. Da das vermeintliche β-Xylolsulfobenzoylamid weder beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, noch auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bis auf 169° oder bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure β-Xylolsulfamid lieferte, so ist seine Identität noch zweifelhaft.

J. Remsen und W. A. Noyes (1) beschäftigten sich mit der Frage, ob und in wie weit negative Atome oder Gruppen in o-Stellung zu einer complicirteren Seitenkette in *Benzolderivaten* mit zwei Seitenketten jene ebenso bei der Oxydation mit Chromsäure schützen, wie es Remsen und Kuhara in der S. 410 erwähnten Abhandlung für die Methylgruppe nachgewiesen haben. Die einschlägigen Untersuchungen von v. Gerichten (2) und Aschenbrandt (3) halten Sie nicht für entscheidend. Remsen und Noyes führten nach Aschenbrandt's (a. a. O.) Anweisungen dargestelltes p-Diäthylbenzol vom Siedepunkt 183° (uncorrigirt) durch rauchende Schwefelsäure in *p-Diäthylbenzolmonosulfosäure*, diese durch das Baryumsalz (4) und Kaliumsalz in das Chlorid und das Amid über. Bei letzterer Operation war längeres Erhitzen mit concentrirtem wässerigem Ammoniak unter Durchleiten von Ammoniakgas erforderlich. Das Amid stellte kleine farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 97,5° (corrigirt) vor. Nach Analyse und Dar-

(1) Am. Chem. J. 4, 197. — (2) JB. f. 1878, 420. — (3) JB. f. 1879, 374. — (4) Vgl. Fittig und König, JB. f. 1867, 609.

stellung war es $C_6H_3\equiv[-C_2H_{5[1]}, -SO_2-NH_{2[2]}, -C_2H_{5[4]}]$, *p-Diäthylbenzolsulfamid.* Bei der Oxydation mit Chromsäure entstand daraus *Sulfamido-p-äthylbenzoësäure*, $C_6H_3\equiv[-C_2H_5, -SO_2-NH_2, -CO_2H]$, vom Schmelzpunkt 261 bis 262° (corrigirt), nicht aber Sulfamidotoluylsäure. Diefs beweist, dafs die Gegenwart der *Sulfamidogruppe* die Oxydation der einen Aethylgruppe durch Chromsäure verhindert. Welche Aethylgruppe diefs war, steht noch dahin, doch scheint es die in o-Stellung zur Sulfamidogruppe befindliche zu sein. Denn stände das Carboxyl zur Sulfamidogruppe in o- und nicht in m-Position, so müfste die durch Oxydation erhaltene Substanz zu den Sulfiniden gehören und die Formel $C_6H_3\equiv[-C_2H_5, (-SO_2-NH-CO-)]$ haben. Die Sulfamido-p-äthylbenzoësäure gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung und Versetzen des Reactionsproductes mit Salzsäure zwei krystallisirende Substanzen : *saures sulfoterephtals. Kalium* (1) und eine stickstoffhaltige Substanz. *Terephtalsäuresulfinid,* welches Remsen und Hall (2) bei gleicher Oxydationsmethode aus Sulfamido-p-toluylsäure bekommen hatten und das auch aus Sulfamidoäthylbenzoësäure entstehen sollte, erhielten Remsen und Noyes nicht. Die endgültige Entscheidung der oben aufgeworfenen Frage bedarf noch weiterer Versuche, die bereits in Angriff genommen sind.

C. Senhofer (3) theilt mit, dafs bei der schon früher von Ihm (4) ausgeführten Sulfurirung des *Naphtalins* mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid neben der bereits beschriebenen *Naphtalintetrasulfosäure* noch eine andere Säure entsteht, deren Reindarstellung indessen seither nicht gelang. Aus der heifsen wässerigen Lösung des Kupfersalzes der rohen Säure krystallisirt bei sehr allmählichem Sinken der Temperatur zunächst das Kupfersalz der schon bekannten Tetrasulfosäure in massiven, fast rein blauen Prismen aus; die schön grün ge-

(1) Eigenschaften wie von Remsen und Hall, JB. f. 1880, 924, beschrieben. — (2) Daselbst. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 240. — (4) JB. f. 1875, 647.

färbte Mutterlauge giebt bei vorsichtigem Concentriren zuerst wiederum die blauen Krystalle, und wenn sie dickflüssig geworden ist, blaue Krystalle, eingebettet in eine weiche, schön grüne, krystallinische Masse. Eine genaue Trennung der beiden Salze gelang nicht. Auch die Trennung der Säuren durch ihre Baryum- und Kaliumsalze gelang nicht. Nur die Salze der schon bekannten Tetrasulfosäure konnten rein erhalten werden. — Senhofer hat neue Salze der bekannten Tetrasulfosäure dargestellt. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_4(SO_3)_4Ba_2$, wird bei langsamer Verdunstung seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bei 30 bis 35° in starken, schief abgestumpften Prismen erhalten. Sein Krystallwassergehalt wechselt stark und scheint von der Temperatur abhängig zu sein, bei der das Salz auskrystallisirt. Der Gehalt an Krystallwasser betrug 7 resp. 10, 13 und 15 Mol. Das *Bleisalz* ($+ 6H_2O$) ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich daraus als krystallinische Masse aus. Das *Kupfersalz* ist leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser löslich, seine Farbe ist rein blau. Nach dem Trocknen bei 150° hat es die Zusammensetzung $C_{10}H_4(SO_3)_4Cu_2 . 3H_2O$. Das lufttrockene Salz enthielt 12 Mol. Krystallwasser. Die aus dem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Tetrasulfosäure krystallisirt aus Wasser im Vacuum über Chlorcalcium in starken, sehr leicht löslichen Prismen. Nach dem Trocknen bei 100° hat die Säure die Formel $C_{10}H_8(SO_3)_4 . 4H_2O$, nach dem Trocknen bei 150° die Zusammensetzung $C_{10}H_8(SO_3)_4 . 1\frac{1}{2}H_2O$. In Aether ist die Säure nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen auf 170° bleibt sie unverändert, bei höherer Temperatur wird sie zersetzt. Das *Silbersalz* ($+ 2\frac{1}{2}H_2O$) ist in Wasser leicht löslich, es zeigt feine Nadeln. Bei 100° verliert es kein Wasser. Das *Kaliumsalz* ($+ 2H_2O$) bildet feine Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Bei 100° bleibt es unverändert. Das *Natriumsalz* ($+ 10H_2O$) verwittert sehr rasch an der Luft und verliert bei 100° 8 Mol. Wasser. Substitutionsderivate der Naphtalintetrasulfosäure konnten nicht erhalten werden.

R. Nietzki (1) erhielt beim Anrühren von 1 Thl. getrocknetem *β-Naphtol* mit 1½ bis 2 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure einen dicken braunen Syrup, der nach einiger Zeit unter Erwärmung zu einem Krystallbrei wurde. Dieser war in Wasser leicht löslich. Aus der mit Soda neutralisirten Lösung fällte Kochsalz feine farblose Blättchen aus, die in Wasser sehr leicht, in siedendem Alkohol schwieriger löslich waren. Ihre wässerige Lösung lieferte bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 130 bis 140° β-Naphtol und Schwefelsäure, und zwar bei einem mit Salzsäure ausgeführten Versuche 57,53 Proc. Naphtol und 12.58 Proc. Schwefelsäure, woraus sich die Formel $C_{10}H_7SO_4H$ ableitet. Das obige Natriumsalz war also *β-naphtylschwefels. Natrium*. Beim Erhitzen für sich lieferte es schweflige Säure und Naphtol, beim Erhitzen mit äthylschwefels. Natrium Aethyl-β-naphtol. Mit β-Naphtol im Ueberschufs einige Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, gab es glatt den von Gräbe (2) beschriebenen *Dinaphtyläther* (Schmelzpunkt 105°). β-Naphtylschwefels. Baryum und Calcium konnten seither nicht rein erhalten werden. — Auch *α-Napthol* lieferte eine solche Aetherschwefelsäure, doch konnte dieselbe bis jetzt nicht isolirt werden. Diese Säuren lassen sich nicht mit Diazoverbindungen combiniren.

Nach Ad. Claus und H. Oehler (3) erwärmt man zur Darstellung der *α-Naphtolmonosulfosäure* (4) zweckmäfsig 1 Thl. *α-Naphtol* mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure zwei Stunden lang auf dem Wasserbade. Es entsteht dabei nur eine einzige Monosulfosäure. Wendet man dagegen rauchende Schwefelsäure an oder erhitzt man längere Zeit oder auf höhere Temperatur, so entsteht *α-Naphtoldisulfosäure*. Die Monosulfosäure bildet beim Neutralisiren mit Barythydrat leicht ein basisches *Baryumsalz*, welches durch Einleiten von Kohlensäure in seine kochende Lösung wieder in das neutrale Salz übergeführt wird.

(1) Ber. 1882, 305. — (2) JB. f. 1880, 688. — (3) Ber. 1882, 312 (1). — (4) Vgl. Schäffer, JB. f. 1869, 488.

Die Disulfosäure liefert ein basisches *Barymsalz*, $Ba_{1^1/_2}C_{10}H_5O(SO_3)_2$, das durch Kohlensäure nicht zersetzt wird.

Ad. Claus und H. Oehler (1) haben ganz in derselben Weise die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *α-Naphtolmonosulfosäure* untersucht, wie dies Claus und Zimmermann (2) bei der β-Verbindung thaten. Es entstanden diesmal weder ätherartige Bindungen zwischen Naphtolhydroxyl- und Sulfogruppen, noch auch Phosphorsäureäther. Die wasserfreien α-naphtolmonosulfos. Salze beginnen bei 60° mit Phosphorpentachlorid zu reagiren. Steigt die Temperatur nicht über 100°, so entsteht glatt *α-Naphtolmonosulfochlorid*. Dieses geht beim Ausschütteln des Reactionsproductes mit Wasser und Aether in den letzteren über und hinterbleibt bei dessen Verdunstung als gelber Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen ist und bei einem Sublimationsversuche fast vollkommen verkohlt. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser liefert es aufser der α-Sulfosäure und Salzsäure keine andere Säure. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, wohl ein Gemenge von *α-Naphtolsulfamid* mit Salmiak. Eine Isolirung des Amids gelang seither nicht. Bei höherem Erhitzen der α-naphtolmonosulfos. Salze mit Phosphorpentachlorid in den verschiedensten Mengenverhältnissen entstehen, je höher die Temperatur wird, um so gröfsere Mengen einer thonigen, pechartigen Schmiere, die beim Arbeiten bei 170 bis 180° so ziemlich das einzige Product bildet. Sie konnte nicht untersucht werden. Neben derselben konnten, wenn die Reaction bei 100 bis 150° verlaufen war, namentlich zwei neue Verbindungen isolirt werden, ein *α-Monochlornaphtol* und ein *Dichlornaphtalin*. — Das α-Monochlornaphtol, $C_{10}H_6Cl(OH)α$, wird am reichlichsten erhalten, wenn 1 Mol. α-naphtolsulfos. Salz mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid 2 bis 3 Stunden lang auf 120° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser und Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand unter Zusatz von viel

(1) Ber. 1882, 312. — (2) JB. f. 1881, 877 f.

Thierkohle mit Wasserdämpfen destillirt wird. Das Chlornaphtol geht zuerst über und sammelt sich in Form rother Oeltröpfchen an. Wenn später aus dem übergegangenen Wasser weifse Flocken von Dichlornaphtalin sich auszuscheiden beginnen, so ist es Zeit die Destillation zu unterbrechen. Das durch Lösung in verdünnter Kalilauge, Fällen mit Säure, nochmaliges Destilliren mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol oder Chloroform, in denen es leicht löslich ist, gereinigte Chlornaphtol bildet kleine, hellziegelrothe, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 57° (uncorrigirt). Durch Kochen mit Chromsäure, mit übermangans. Kalium, mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure geht es in Phtalsäure über. Wird es dagegen mit einer geringen Menge concentrirter Salpetersäure nur so lange erwärmt, bis es eben gelöst ist, und die Lösung sofort darauf in kaltes Wasser gegossen, so wird das gewöhnliche Naphtochinon (Schmelzpunkt 125°) in gelben Krystallen erhalten. — Das oben erwähnte *Dichlornaphtalin* ist in wässerigen Alkalien unterschiedlich vom Chlornaphtol unlöslich. In gröfserer Ausbeute wird es durch 2- bis 3 stündiges Erhitzen von 1 Mol. α-naphtolsulfos. Salz mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid auf 150° gewonnen. Zur Reinigung wird es der Reactionsmasse durch Aether entzogen, aus dem Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen überdestillirt und aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt. Es bildet so dargestellt lange, feine, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 94° (uncorrigirt). Bei der Oxydation liefert es ganz analog dem Chlornaphtol Phtalsäure oder das Naphtochinon vom Schmelzpunkt 125°. Claus und Oehler nehmen nach Vorstehendem an, dafs in den beiden Chlorderivaten die beiden Chloratome resp. das Chloratom und die Hydroxylgruppe in einem und demselben Benzolkern des Naphtalins und zwar in α-Stellungen enthalten sind, und dafs das gleiche für die Hydroxyl- und die Sulfogruppe in der α-Naphtolmonosulfosäure gilt. Das beschriebene Dichlornaphtalin unterscheidet sich von dem Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 67 bis 68° aufser durch den Schmelzpunkt auch durch sein oben beschriebenes Verhalten

beim Kochen mit Salpetersäure, wobei Atterberg (1) mit dem Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 67 bis 68° nicht Phtalsäure, sondern eine Dichlorphtalsäure (Schmelzpunkt des Anhydrids 185 bis 186°) erhielt. — H. Oehler fand, wie Claus und Oehler in der vorstehenden Abhandlung (2) mittheilen, daſs *α-Naphtol* mit Phosphorpentachlorid nur bei Temperaturen unter 100° *α-Naphtolphosphorsäureäther* (3), bei 150° und bei Anwendung von überschüssigem Phosphorchlorid aber, entsprechend dem Verhalten des β-Naphtols (vgl. Rimarenko) (4), nur *α-Chlornaphtalin* liefert. α-Naphtolphosphorsäureäther läſst sich durch Erhitzen mit viel Phosphorpentachlorid auf über 150° nicht in α-Chlornaphtalin überführen.

Nach Ad. Claus und M. Dehne (5) liefert das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *β-Naphtolmonosulfosäure* entstehende Dichlornaphtalin, welches Claus und Zimmermann (6) als identisch mit dem, auch von Alén (7) untersuchten, bei 135° schmelzenden *ε-Dichlornaphtalin* (8) erkannten, beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure ein *Dinitrodichlornaphtalin*, welches in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirt und bei 253° schmilzt, wie das von Alén beschriebene Product. Bei dreistündigem Erhitzen des ε-Dichlornaphtalins mit einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,13 (diese giebt nicht leicht Anlaſs zur Bildung von Nitroderivaten) im geschlossenen Rohr auf 190 bis 200° entstand *Monochlorphtalsäure* (Schmelzpunkt 142°, uncorrigirt), die beim Sublimiren in das bei 95° (uncorrigirt) schmelzende *Anhydrid* überging (vgl. Alén a. a. O.). Das *Kaliumsalz* der Chlorphtalsäure krystallisirt in groſsen nadelförmigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen. Das *Baryumsalz* ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt nicht. Das *Silbersalz* fällt als weiſser klumpiger Niederschlag aus. Durch Kochen mit chlors. Kalium und starker Salzsäure wird das ε-Dichlornaphtalin nur sehr schwer angegriffen, leichter dagegen

(1) JB. f. 1877, 410. — (2) Ber. 1882, 312 (2). — (3) JB. f. 1869, 487 (Schäffer). — (4) JB. f. 1876, 404. — (5) Ber. 1882, 319. — (6) JB. f. 1881, 879. — (7) JB. f. 1881, 397. — (8) JB. f. 1876, 405 (Cleve).

durch Kochen mit Königswasser. Es entstand ein dunkelrothes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel von sauren Eigenschaften. — Das von Claus und Zimmermann (a. a. O.) aus β-Naphtolmonosulfosäure erhaltene *Monochlor-β-naphtol* liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe Monochlorphtalsäure wie das ε-Dichlornaphtalin und zwar anscheinend leichter als dieses. Claus vermuthet, daſs in dem ε-Dichlornaphtalin und in obigem Chlor-β-naphtol, wie in der β-Naphtolsulfosäure selbst, beide Substituenten in β-Stellungen und in verschiedenen Benzolringen enthalten seien. — Die wesentliche Verschiedenheit der α- und der *β-Naphtolmonosulfosäure* zeigt sich u. A. in der Neigung der ersteren basische Salze zu bilden und in dem Verhalten der beiden Säuren gegen Salpetersäure, womit die α-Säure mit Leichtigkeit Dinitronaphtol liefert, während die β-Säure beim Kochen mit Salpetersäure eine neue, wie es scheint nitrirte, Sulfosäure liefert. Mit chlors. Kalium und Salzsäure erzeugt die α-Säure schon in der Kälte Dichlornaphtochinon. Auf die β-Säure wirkt jenes Reagens erst bei starkem Kochen und auch dann nur sehr langsam ein. Die bei diesen Reactionen aus der β-Naphtolmonosulfosäure gebildeten Producte werden noch untersucht werden.

Wie Ad. Claus (1) mittheilt, ist das von Mac-Houl (2) beschriebene zweite *anthrachinonmonosulfos. Natrium*, welches in Wasser leichter als das gewöhnliche Salz löslich sein und in schwammartigen Massen krystallisiren sollte, nach Untersuchungen von Claus und Engelsing nichts Anderes als das gewöhnliche, etwas verunreinigte Salz. Beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nimmt es die Form des gewöhnlichen Salzes an. Während Mac-Houl (3) bei der Reduction von Anthrachinononmonosulfosäure mit Natriumamalgam neben *anthracenhydrürmonosulfos. Natrium* stets 2 bis 3 Proc. *anthracenmonosulfos. Natrium* erhielt, fanden Claus und Engelsing das Mengenverhältniſs,

(1) Ber. 1882, 1514 (1). — (2) Inaugural-Dissertation, Freiburg 1881, 25. — (3) Daselbst S. 20 und 21.

in welchem Anthracen- und Anthracenhydrürsulfosäure bei der Reduction entstehen, nicht constant, sondern je nach den Versuchsbedingungen sehr variirend, ebenso auch die Menge des je nach Umständen entstehenden Anthrachinons.

Beim Nitriren des *anthrachinonmonosulfos. Natriums* mit einem Gemische gleicher Theile rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in der Wärme bis zur klaren Lösung entstehen nach Ad. Claus (1) zwei isomere *Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren*. Die eine derselben scheidet sich beim Erkalten in Nadeln vollständig aus. Sie wurde von Claus und Mac-Houl untersucht und wird als *α-Säure* bezeichnet. Um die zweite (*β-*)*Mononitroanthrachinonmonosulfosäure* zu erhalten, wurde die Mutterlauge von der α-Säure wiederholt mit Wasser versetzt und eingedampft, bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure. Sodann wurde wieder mit Wasser verdünnt und durch Neutralisiren mit Baryt das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz der β-Säure dargestellt. — Die aus kochender verdünnter Salpetersäure umkrystallisirte α-Säure, $C_{14}H_6(NO_2)O_2SO_3H$, bildet kleine, schwach gelbe Krystallblättchen, die bei 255° (uncorrigirt) unter Zersetzung schmelzen, sich in kochendem Wasser reichlich lösen und beim Erkalten sich in seideglänzenden Nädelchen wieder ausscheiden. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in Blättchen. Sie treibt Salpetersäure beim Eindampfen mit den Lösungen von salpeters. Salzen aus. Das *Natriumsalz* ($+ H_2O$) ist in kaltem Wasser und Alkohol fast nicht, in siedendem Wasser leicht löslich. Es bildet lange mattweifse Nadeln. Das *Kaliumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien glänzenden, in heifsem Wasser leicht löslichen Nädelchen. Das *Ammoniumsalz* ($+ {}^1/_2 H_2O$) stellt, aus heifsem Wasser krystallisirt, kleine verfilzte Nadeln dar. Das *Calciumsalz* ($+ H_2O$) wird auch von heifsem Wasser sehr schwer gelöst, es bildet mikroskopische Nädelchen. Das *Baryumsalz* stellt wasserfreie Nadeln dar. Das *Chlorid*, $C_{14}H_6(NO_2)O_2SO_2Cl$, entsteht aus den Salzen erst beim Erhitzen derselben mit Phos-

(1) Ber. 1882, 1514.

phorpentachlorid auf über 140°. Alkohol und Aether lösen es fast nicht, Toluol und Eisessig dagegen ziemlich reichlich. Es krystallisirt in schwach gelben, bei 194° (uncorrigirt) schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck liefert es wieder die Sulfosäure. Mit alkoholischem Ammoniak bildet es beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren anscheinend kein *Amid*, sondern mehrere gefärbte Verbindungen. Die α-Mononitroanthrachinonmonosulfosäure und ihre Salze geben beim Schmelzen mit Kali sofort *Alizarin* und bei fortgesetztem Schmelzen *Purpurin* oder einen sehr ähnlichen *Farbstoff*. — Die β-Mononitroanthrachinonmonosulfosäure wurde von Claus und Albersheim aus ihrem Baryumsalze durch Zerlegen mit Schwefelsäure dargestellt. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Eisessig und verdünnten Säuren sehr leicht löslich. Sie wird aus diesen Lösungsmitteln erst bei völligem Eindampfen wieder erhalten und zwar als schwach graues, kaum krystallinisches Pulver, das bei 250° (uncorrigirt) unter Zersetzung schmilzt. Auch ihre Salze sind in Wasser leichter löslich als die der α-Säure. Flüchtige Mineralsäuren treibt sie in der Hitze wie jene Säure aus. Die Lösungen der Alkalisalze beider Monosulfosäuren nehmen auf Alkalizusatz sofort eine rothe Farbe an. Die *Alkalisalze* der β-Säure konnten, ihrer grofsen Löslichkeit halber, nicht krystallisirt erhalten werden. Das *Baryumsalz* (+ $3^1/_2 H_2O$) krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in schwach gelbrothen Nädelchen. Das *Calciumsalz* und das *Bleisalz* (+ $2 H_2O$) bilden ebenfalls Nadeln. Beim Schmelzen mit Kali liefert die β-Säure nicht *Alizarin*, sondern einen mit schmutzigbrauner Farbe in Alkalilauge löslichen, durch Säuren als graubrauner Niederschlag ausfallenden Körper. — Beide Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren entwickeln bei der trockenen Destillation ihrer Calciumsalze zunächst Stickoxyd, sodann aromatisch riechende, zu einer festen braunrothen Masse sich verdichtende Dämpfe. Diese Masse löst sich in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in schön rothen, glänzenden Nadeln, die unzersetzt sublimiren und bei 262° (uncorrigirt) schmelzen. — Claus

und Albersheim beobachteten bei der Behandlung der Natriumsalze der α- und β-Nitrosäure in verdünnten Lösungen, unter stetem Durchschütteln mit Luft und in der Kälte, mit Natriumamalgam zuerst eine braunrothe, dann eine schön rothe Färbung der Flüssigkeiten. Es waren jetzt die *Monoamidoanthrachinonmonosulfosäuren* entstanden. Bei weiterer Einwirkung des Reductionsmittels und zwar in der Siedehitze entsteht gelegentlich ein unlöslicher rother, bei 250° schmelzender Körper, wohl *Amidoanthrachinon*. Wendet man bei dem Kochen mit Natriumamalgam ganz concentrirte Lösungen an, so erfolgt nach Claus und Engelsing lebhafte Ammoniakentwickelung und das Entstehen von anthracen- und anthracenhydrürmonosulfos. Natrium. Auch bei der Behandlung der Bleisalze der beiden Nitroanthrachinonsulfosäuren mit Schwefelwasserstoff gehen diese nach Claus und Albersheim in die Amidosäuren über. — Die *α-Monoamidoanthrachinonmonosulfosäure*, $C_{14}H_6(NH_2)O_2SO_3H \cdot H_2O$, wurde mit Hülfe von Natriumamalgam aus der Nitrosäure dargestellt. Die resultirende stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand durch absoluten Alkohol vom essigs. Natrium befreit. Durch Versetzen der wässerigen Lösung des hinterbleibenden α-monoamidoanthrachinonmonosulfos. Natriums mit verdünnten Mineralsäuren wird die freie Amidosäure als feines graues Pulver gefällt, das in getrocknetem Zustande hell broncefarbig und metallglänzend ist. Kaltes Wasser löst die Säure schwer, Alkohol und Aether sehr wenig, heifses Wasser ziemlich reichlich; verdünnte Mineralsäuren lösen sie ziemlich leicht. Sie verliert bei 110° 1 Mol. Wasser, oberhalb 360° wird sie zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Ihre Salze sind intensiv roth gefärbt. Claus hält die in Wasser löslichen derselben für practisch verwerthbare *Farbstoffe*. Das aus Wasser seiner grofsen Löslichkeit wegen nicht krystallisirbare *Natriumsalz* wird aus heifsem Weingeist in rothen Nädelchen ($+ 1^1/_2 H_2O$) erhalten. Das *Calciumsalz* ($+ 5 H_2O$) krystallisirt aus Wasser, worin es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in glänzenden, schön rothen Nadeln, die bei 115° ihr Wasser ver-

lieren und zu einem braunen Pulver zerfallen. Das *Baryumsalz* (+ $3^1/_2 H_2O$) bildet feine, glänzende, rothe, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. Das *Bleisalz* (+ $2^1/_2 H_2O$) krystallisirt aus heifsem Wasser in rothen matten Nadeln, die bei 120° ihr Wasser verlieren. Das in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche *Kupfersalz* (+ $7^1/_2 H_2O$) stellt glänzende, gelbe und rothe Nadeln vor. — Die *β-Monoamidoanthrachinonmonosulfosäure* wurde von Claus und Albersheim aus dem Bleisalze der β-Nitrosäure mit Hülfe von Schwefelwasserstoff dargestellt. Die durch Eindampfen des intensiv rothen Filtrates vom ausgeschiedenen Schwefelblei erhaltene feste Amidosäure bildet eine rothbraune, harzähnliche spröde Masse, die beim Zerreiben ein schön rothes Pulver liefert, in Wasser sehr leicht mit dunkelrother Farbe, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich ist. In Krystallen wurde sie bisher nicht erhalten. Bei 120° verliert sie 1 Mol. Wasser, über 360° schmilzt sie unter Zersetzung. Das Färbevermögen ist bei der β-Säure und ihren Salzen stärker als bei der α-Säure und deren Salzen. Die Salze mit den Alkalien, den alkalischen Erden und den Oxyden der schweren Metalle sind sehr leicht in Wasser löslich und konnten seither nicht krystallisirt erhalten werden. — Claus und Engelsing haben die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die α- und *β-Mononitroanthrachinonmonosulfosäure* bei höherer Temperatur studirt. Bei etwa 198° tritt bei Anwendung der α-Säure heftiges Aufschäumen unter starker Entwickelung von schwefliger Säure ein. Wird die Reaction bei dieser Temperatur zu Ende geführt, so entsteht je nach der Menge der angewandten Schwefelsäure (weniger oder mehr als 20 Thle. Schwefelsäure auf 1 Thl. Nitroanthrachinonsulfosäure) ein dunkelviolettes Product, das im Wesentlichen aus einer violettblauen und einer rothen, fuchsinähnlichen Substanz besteht, oder nur der zuletzt erwähnte Körper. Die blauviolette Verbindung geht durch Behandlung mit 10 bis 12 Thln. Schwefelsäure vollständig in die rothe über. Claus und Engelsing halten den blauvioletten Körper für ein *Anhydrid (Aether)*, $[C_{14}H_4(NO_2)O_2(OH)(SO_3H)]_2O$ oder $C_{14}H_4(NO_2)O_2(SO_3H)O$, der *Di-*

oxymononitroanthrachinonmonosulfosäure, aus zwei oder auch aus einem Molekül der letzteren durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden. Die Dioxysäure entsteht durch den oxydirenden Einflufs der Schwefelsäure. Den rothen Körper sehen Claus und Engelsing als einen der *sauren Schwefelsäureäther*, $C_{14}H_4(NO_2)O_2(OH)(SO_3H)O-SO_3H$ oder $C_{14}H_4(NO_2)O_2(SO_3H)(O-SO_3H)_2$, der *Dioxymononitroanthrachinonmonosulfosäure* an. Der blauviolette und der rothe Körper konnten zur Analyse nicht genügend rein erhalten werden. Bei anhaltendem Kochen mit überschüssigen Basen liefern sie beide *Dioxymononitroanthrachinonmonosulfosäure,* der rothe Körper gleichzeitig Schwefelsäure. Um den blauvioletten und den rothen Körper von einander zu trennen, behandelt man die obige Reactionsmasse unter Abkühlung wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol. Zuerst geht nur der rothe, dann auch von dem blauvioletten Körper in Lösung. Als Rückstand hinterbleibt die reine blauviolette Verbindung in ziemlich beträchtlicher Menge. Sie wird vorläufig als *Aethermonooxymononitroanthrachinonmonosulfosäure* bezeichnet. Dieselbe zersetzt sich oberhalb 300°, ohne vorher zu schmelzen, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Concentriren der Lösung als dunkelvioletter, kaum krystallinischer Niederschlag aus. Sie ist in Alkohol fast, in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig völlig unlöslich, bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches Salz. Die Salze der rothen Verbindung zersetzen sich beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen unter Bildung von schwefels. Salzen. Die Dioxymononitroanthrachinonmonosulfosäure bildet tief dunkelblau gefärbte basische Salze. Die basischen Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der anderen Oxyde nicht. Die freie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Abdampfen der schön rothen Lösung wird sie als rostrothes Pulver erhalten. Aus ihrer Lösung in heifsem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten als pulveriges Krystallmehl aus. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird die Säure zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Gegen Reductionsmittel verhält sich die Dioxy-

mononitroanthrachinonmonosulfosäure ganz analog wie die Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren (siehe oben).

Chase Palmer (1) hat ebenfalls (2) die durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf *Zimmtsäure* in der Kälte entstehenden *Sulfozimmtsäuren* untersucht. Die erhaltenen Resultate stehen ziemlich im Einklange mit den Angaben Rudnews (2) über denselben Gegenstand, wonach vorwiegend die *p*- und in sehr geringer Menge die *m*-, aber keine *o-Monosulfosäure* entsteht. Palmer ging in der Weise vor, dafs Er die reinen Sulfosäuren in die Amide überführte und diese oxydirte. Die sauren Baryumsalze der zwei Sulfozimmtsäuren wurden genau nach Rudnew's Angabe von einander getrennt. Aus der Lösung der sauren Baryumsalze beider Sulfosäuren krystallisirte zuerst das saure Baryumsalz der p-Monosulfozimmtsäure in langen Nadeln heraus, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich waren. Aus der Mutterlauge wurde nach weiterem starkem Eindampfen das saure Baryumsalz der isomeren Monosulfosäure erhalten. Um das *p-Monosulfamidozimmtsäureamid* zu erhalten, wurde das saure p-sulfozimmts. Baryum in das Kaliumsalz übergeführt, dieses gelinde mit Phosphorpentachlorid erwärmt und das erhaltene Chlorid mit concentrirtem wässerigem Ammoniak behandelt. Das aus heifsem Wasser drei- oder viermal umkrystallisirte Amid, $C_6H_4{=}[-C_2H_2CONH_2, -SO_2NH_2]$, bildet Nadeln, die leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem löslich sind und bei 218° (uncorrigirt) schmelzen. Bei der Oxydation mit Schwefelsäure, Kaliumdichromat und Wasser in der Hitze, welche Reaction in wenigen Minuten beendigt ist, entstand eine Säure, die aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in Prismen auskrystallisirte. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zersetzte sie sich bei etwa 280°, ohne vorher zu schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leichter löslich. Sie ist *p-Monosulfamidobenzoësäure* (vgl. Remsen (3)), welche auch bei der Oxydation des p-Toluolsulfamids mit

(1) Am. Chem. J. **4**, 161. — (2) J. pr. Chem. [1] **29**, 51 (Herzog); JB. f. 1874, 715 (Rudnew). — (3) JB. f. 1872, 608; f. 1873, 779.

Chromsäuregemisch entsteht. Das Baryumsalz (+ H_2O) ist in Wasser sehr leicht löslich. *p-Monosulfamidozimmtsäure* entsteht durch Erhitzen des p-Sulfamidozimmtsäureamids mit Kalilauge. Aus der sodann mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit wurde ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus heifsem Wasser in langen Nadeln auskrystallisirte. Er war die p-Monosulfamidozimmtsäure, C_6H_4=[$-C_2H_2COOH$, $-SO_2NH_2$]. Sie zersetzt sich bei 250°, ohne vorher zu schmelzen, löst sich selbst in heifsem Wasser schwer, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Das *Baryumsalz* (+ $2H_2O$) stellt dicke, in kaltem Wasser lösliche, in heifsem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln dar. Das *Calciumsalz* (+H_2O) bildet feine, in Wasser nicht sehr schwer lösliche Nadeln. — Als 9 g p-Sulfamidozimmtsäure mit 20 g Kaliumdichromat und 30 g, zuvor mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure 4 oder 5 Stunden erhitzt wurden, entstand abermals die p-Sulfamidobenzoësäure. Diefs beweist, dafs die durch Einwirkung von Kalilauge auf das Doppelamid der angewandten Sulfozimmtsäure erhaltene Sulfamidozimmtsäure ein p-Derivat war und ebenso jene Sulfosäure selbst. — Das aus der Mutterlauge des sauren Baryumsalzes der p-Sulfosäure erhaltene saure Salz der zweiten Sulfosäure wurde mit kohlens. Kalium zersetzt, die Lösung des Kaliumsalzes zur Trockne verdampft, der Rückstand (5 Thle.) mit Phosphorpentachlorid (7 Thln.) unter Abkühlen behandelt und das Product mit concentrirtem wässerigem Ammoniak einige Stunden in der Kälte hingestellt. Das auskrystallisirte Sulfoamidozimmtsäureamid ist in kaltem Wasser leichter als das p-Derivat löslich. Nach achtstündigem Erhitzen von 5 g desselben mit 20 g übermangans. Kalium und 200 ccm Wasser in schwach alkalischer Lösung auf dem Wasserbade, Reduction des Permanganatüberschusses mit schwefliger Säure, Eindampfen des Filtrates auf ein geringes Volum und Ansäuern wurde kein Niederschlag erhalten. Die Lösung wurde daher zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung von Neuem zur Trockne verdampft. Die so erhaltene organische Substanz war in Wasser leicht löslich und

ganz verschieden von dem von Remsen und Fahlberg (1) durch Oxydation des o-Toluolsulfoamids nach einer ähnlichen Methode erhaltenen Benzoësäuresulfinid, $C_6H_4=[-CO-, -SO_2-]=NH$, von dem keine Spur entstanden zu sein schien. Die Sulfozimmtsäure, aus welcher das der Oxydation mit Permanganat unterworfene Sulfamidozimmtsäureamid hervorgegangen war, hält Palmer daher in Uebereinstimmung mit Rudnew (a. a. O.) für m-Monosulfozimmtsäure, nicht aber für das o-Derivat.

Nach W. La Coste (2) gelingt die Sulfurirung des *Monobromchinolins* (3) aus p-Bromanilin am besten, wenn jenes in die fünffache Menge erwärmter Pyroschwefelsäure eingetropft wird. Erforderlichen Falles erwärmt man zum Schlufs kurze Zeit auf 130 bis 150°. Das erkaltete Product wird in viel Wasser gegossen. Es wird dann nach kürzerer oder längerer Zeit ein schwerer, pulveriger, krystallinischer Niederschlag erhalten, der zwei isomere Monosulfosäuren enthält. Diese sind durch Umkrystallisiren nicht von einander trennbar. Auch die Mutterlauge enthält noch ziemlich bedeutende Mengen Sulfosäuren, die durch Neutralisiren der Lösung mit kohlens. Calcium, starkes Eindampfen des Filtrates und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gewonnen werden. Der so erhaltene Niederschlag scheint aufser obigen beiden Säuren auch noch eine dritte isomere in geringerer Menge zu enthalten, deren Reindarstellung aber bisher mifslang. Die beiden zuerst erwähnten isomeren Sulfosäuren lassen sich mit Hülfe ihrer gut krystallisirenden Kaliumsalze, welche in Wasser sehr verschieden leicht löslich sind, leicht trennen. Das zuerst auskrystallisirende Salz (α-) stellt kurze derbe Prismen dar; aus der Mutterlauge wird bei freiwilligem Verdunsten derselben das Kaliumsalz der zweiten Sulfosäure (β-) in ziemlich grofsen durchsichtigen Tafeln ausgeschieden. Das Salz der α-Säure wird zur völligen Reinigung einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Das

(1) JB. f. 1879, 755 (Anhydro-o-sulfamidobenzoësäure). — (2) Ber. 1882, 1910. — (3) Dieser JB.: Alkaloïde (W. La Coste).

Salz der β-Säure wird zur Befreiung von anhängendem α-Kaliumsalz wiederholt in möglichst wenig Wasser gelöst und auskrystallisiren lassen. Die *α-Monobromchinolinmonosulfosäure*, $N_{[1]}C_9H_5(Br_{[6]}SO_3H)$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser wasserfreie, kurze, dünne, glänzende Nädelchen, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem ziemlich leicht lösen. 1 Thl. wird von etwa 1255 Thln. Wasser von 22° und von 115 Thln. kochendem Wasser gelöst. Alkohol löst die Säure nur in geringer Menge. In den wässerigen Lösungen des Kalium- und Ammoniumsalzes erzeugt Chlorbaryum eine gallertartige, bald weifs werdende Fällung, Chlorcalcium keinen Niederschlag. Beim Verdunsten seiner Lösung wird das *Calciumsalz* in feinen Nadeln erhalten. Schwefels. Magnesium bewirkt direct keine Ausscheidung, doch fällt nach einiger Zeit das Magnesiumsalz (+ $10\,H_2O$) in grofsen dünnen Blättern oder gestreiften Prismen aus. Zinksulfat erzeugt einen krystallinischen, in heifsem Wasser schwer löslichen Niederschlag (+ $4\,H_2O$), Manganchlorür und schwefels. Eisenoxydul nach einiger Zeit eine gelbe, Eisenchlorid eine gelbbraune Ausscheidung. Auch schwefels. Nickel, salpeters. Kobalt, essigs. Blei, Quecksilberchlorid, schwefels. Kupfer und salpeters. Silber lieferten nach kürzerer oder längerer Zeit verschieden gefärbte oder weifse Salze. Folgende Salze der α-Säure wurden näher untersucht. *α-Monobromchinolinmonosulfos. Kalium* (1 Thl.) löst sich in etwa 73 Thln. Wasser von 17° und in 14,6 Thln. Wasser von 100°. In gelinder Glühhitze liefert es Bromkalium und schwefels. Kalium. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus heifs bereiteter Lösung in feinen verfilzten Nadeln. Das *Baryumsalz* krystallisirt wasserfrei und ist auch in heifsem Wasser kaum löslich. Das *Mangansalz* (+ $4\,H_2O$) krystallisirt aus Wasser in hell grünlichgelben, das *Silbersalz* in glänzenden wasserfreien Nadeln. — Die *β-Monobromchinolinmonosulfosäure*, $N_{[1]}C_9H_5(Br_{[6]}SO_3H).H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in kurzen dicken Nadeln, die sich schwer in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser lösen. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in etwa 646 Thln. Wasser von 22° und in 36,3 Thln. kochenden Wassers,

also viel leichter als die α-Säure. Von der krystallisirten wa serhaltigen β-Säure wird 1 Thl. von 608 Thln. kalten un 34,16 Thln. siedenden Wassers gelöst. Die Salze der β-Säu sind desgleichen leichter löslich als die der α-Säure; sie kr stallisiren besser als jene. Von dem *β-Kaliumsalz* (+ $1^1/_2$ H_2O welches aus Wasser in ziemlich grofsen, farblosen Tafeln kr stallisirt, die in heifsem Wasser sehr leicht löslich sind, L sich 1 Thl. bei 22° in 5,8 Thln. Wasser. Das in heifs Wasser ziemlich schwer lösliche *Baryumsalz* (+ $2 H_2O$) bil kleine Nadeln. Das *Magnesiumsalz* (+ $9 H_2O$) krystallisirt feinen farblosen Nadeln. Das sehr leicht lösliche *Calciums* konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Das *Zinks* (+ $9 H_2O$) stellt grofse, in heifsem Wasser leicht lösliche Taf vor. Das *Mangansalz* (+ $6 H_2O$) bildet farblose, in heifs Wasser leicht lösliche Tafeln. Das *Silbersalz* (wasserfrei) w aus heifsem Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln erhalt Beide isomere Säuren liefern gut krystallisirende *Anilinsa* Das Salz der α-Säure schmilzt unter Zersetzung erst bei ho Temperatur, das Salz der β-Säure erweicht schon unter 20 ohne vollständig zu schmelzen. Schwefels. Eisenoxydul, Eis chlorid, schwefels. Nickel, salpeters. Kobalt, essigs. Blei u schwefels. Kupfer erzeugen mit mäfsig concentrirten Lösung des β-Kaliumsalzes nach längerem Stehen krystallinische Nied schläge.

Organometallverbindungen.

A. Michaëlis und P. Becker (1) haben weitere De rivate des *Monophenylborchlorids* (2) ($C_6H_5BCl_2$) dargestell Die durch Einwirkung von Wasser aus dem Chlorid erhalten *Monophenylborsäure*, $C_6H_5B(OH)_2$, ist eine schwache Säure, di

(1) Ber. 1882, 180. — (2) JB. f. 1880, 987.

in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht und auch in Alkohol und Aether löslich ist. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig, bei 204° schmilzt sie. Beim Destilliren geht die Säure unter Wasserverlust in *Monophenylboroxyd*, C_6H_5BO, über, welches überdestillirt. Auch bei längerem Liegen der krystallisirten Säure im Exsiccator geht diese Umwandlung langsam vor sich. *Monophenylbors. Natrium*, $C_6H_5B(ONa)_2$, krystallisirt aus Wasser beim Verdunsten der Lösung in leicht löslichen, grofsen quadratischen Tafeln. Das *saure Calciumsalz*, $(C_6H_5BO_2H)_2Ca$, krystallisirt aus Wasser beim Verdunsten des letzteren in drusenförmigen, farblosen Krystallen. Das *saure Silbersalz*, $C_6H_5BO_2HAg$, fällt beim Versetzen einer Lösung der freien Säure mit salpeters. Silber nicht direct, sondern erst nach Zusatz von etwas Ammoniak aus. Es ist ein gelber, am Lichte leicht veränderlicher und im Ueberschufs von Säure wie von Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Benzol, Silberoxyd und Borsäure. Monophenylbors. Ammonium reducirt salpeters. Silber beim Erhitzen in wässeriger Lösung unter Abscheidung eines Silberspiegels. Quecksilberchlorid erzeugt mit Phenylborsäure auch in sehr verdünnter Lösung einen aus glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, der bei 250° schmilzt. Es ist *Quecksilbermonophenylchlorid*, C_6H_5HgCl. *Phosphenylsäure (Monophenylphosphorsäure)*, $C_6H_5PO_3H_2$, liefert mit Quecksilberchloridlösung selbst beim Erhitzen auf 200° kein Quecksilberphenylchlorid. — Das Phenylboroxyd bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 190°, es ist leicht in Alkohol und Aether löslich und siedet unzersetzt über 360°. Von Wasser wird es direct nicht gelöst, aber bei anhaltendem Kochen in Phenylborsäure übergeführt und dann gelöst. — *Monophenylborsäure-Aethyläther*, $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$, entsteht leicht, wenn Phenylborchlorid in überschüssigen absoluten Alkohol eingetragen wird. Der Aether stellt eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit dar, die durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure übergeht. — Versuche in dem Phenylborchlorid die Chloratome durch Methyl oder Aethyl zu ersetzen und so *Dimethyl-* oder *Diäthylmono-*

phenylborin darzustellen, führten zu negativen Resultaten. Bei Einwirkung von Zinkalkylen auf Phenylborchlorid wurde kein faſsbares Product erhalten, bei der Einwirkung jener Alkylverbindungen auf Phenylborsäureäther entstand eine niedrig siedende Flüssigkeit, anscheinend *Bortriäthyl.* — Läſst man Chlorbor statt auf Quecksilberdiphenyl auf das hochschmelzende *Quecksilberditolyl* in der früher (1) beschriebenen Weise einwirken, so entsteht *Mono-p-Tolylborchlorid,* $C_6H_4(CH_3)BCl_2$, welches farblose, bei 27° schmelzende Krystalle bildet. Wasser führt es unter heftiger Reaction in *p-Tolylborsäure,* $C_6H_4(CH_3)B(OH)_2$, über, welche feine, bei 240° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heiſsem sehr leicht lösliche Nadeln bildet. Mit Quecksilberchloridlösung liefert diese Säure einen weiſsen Niederschlag von *Quecksilbermonotolylchlorid,* C_7H_7HgCl.

A. Colson (2) beschrieb die Darstellung neuer *Kohlenstoff-Siliciumverbindungen.* Beim Erhitzen von *Silicium* mit Ruſs zu lebhafter Rothgluth wurde neben der Kohle ein Siliciumklumpen erhalten, der nach dem Pulverisiren zunächst mit kochender Kalilauge, sodann mit heiſser Fluſssäure behandelt wurde. Es hinterblieb ein geringer Rückstand, der aus Kohlenstoff und Silicium in wechselndem Mengenverhältniſs bestand. — Als ferner in einem Porcellanrohr Silicium in zwei Porcellanschiffchen in einem bei 50 bis 60° mit Benzoldampf gesättigten Wasserstoffstrome zu lebhafter Rothgluth drei Stunden erhitzt wurde, wurden zwei verschiedene Substanzen erhalten; in dem ersten Schiffchen ein leichtes schwarzes Pulver, in dem zweiten ein grauweiſslicher Körper (bisweilen fanden sich auch beide Substanzen an verschiedenen Enden eines und desselben Schiffchens vor). Nach ihrer Reinigung in der oben beschriebenen Weise wurden die Substanzen analysirt. Auſser 55,3 Proc., im Sauerstoffstrom verbrennenden, unverbundenen Kohlenstoffs enthielt das aus obigem schwarzen Pulver erhaltene Product die Verbindung SiC_2. Der erwähnte grauweiſsliche Körper enthält, auch wenn das bei seiner Darstellung angewandte mit

(1) JB. f. 1880, 937. — (2) Compt. rend. 94, 1316.

Benzoldampf gesättigte Wasserstoffgas trocken gewesen war, große Mengen Sauerstoff, oft mehr als der Formel $SiCO_2$ entspricht. Die Porcellanschiffchen, welche bei der Darstellung des schwarzen und des weifslichen Körpers benutzt worden waren, waren immer angegriffen. Wenn sich die weifsliche Substanz in einem und demselben Schiffchen mit der schwarzen vorfindet, so enthält sie häufig überschüssigen Kohlenstoff, der im Sauerstoffstrom bei dunkler Rothgluth nicht verbrennt. Ein Körper von der Formel $n(Si_2C_3O_2)$ entstand, als Colson in einem kleinen Kohletiegel, dessen Wände mit Rufs bedeckt worden waren, gepulvertes Silicium brachte, den Tiegel in einen anderen Kohletiegel setzte, der titanhaltige Lehmmasse („brasque titanifère") enthielt, und diesen in einen thönernen Tiegel stellte, der mit derselben Masse angefüllt war, und das Ganze zur Weifsgluth erhitzte. Nach dem Erkalten löst sich die Masse aus dem Tiegel ab. Man hebt den Rufs ab, bis man auf eine glänzende Oberfläche stöfst, pulverisirt sodann den weiteren Tiegelinhalt und reinigt ihn in der üblichen Weise. Das so resultirende bouteillengrüne Pulver hat die obige Zusammensetzung $Si_2C_3O_2$. Der Ueberschufs an Kohlenstoff wird durch Sauerstoff bei Rothglühhitze nach und nach beseitigt. Wird bei dem vorigen Versuche die „brasque titanifère" durch eine kohlehaltige Lehmmasse („brasque de charbon") und das Silicium durch einen Eisendraht und ein Gemisch etwa gleicher Theile Rufs und Silicium ersetzt, so entsteht bei längerer Einwirkung in starker Hitze ein krystallinischer Körper vom spec. Gewicht 6,6 und der Formel Fe_6Si_2C.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben die Producte der Zersetzung der *Aluminium-Alkohole* und *-Phenolate* (2) durch die Hitze weiter untersucht. — Das *Aluminiumäthylat* zerfällt nahe seinem Siedepunkte unter gewöhnlichem Drucke nahezu vollständig, wobei aufser den schon früher aufgeführten Producten auch etwas *Aethyläther* entsteht. — *Aluminiumamylat*

(1) Chem. Soc. J. 41, 5. — (2) JB. f. 1876, 329; f. 1880, 379; f. 1881, 889.

liefert etwas mehr des entsprechenden Aethers *(Amyläther)*, sonst verläuft die Zersetzung ähnlich. — Beim Erhitzen von 469 g *Aluminiumphenylat* destillirten 252 g über, wovon bei einer fractionirten Destillation 52 g von 80 bis 200°, 160 g von 200 bis 280° und 34 g oberhalb 280° übergingen. Die erstere Fraction bestand aus etwas Benzol, der Hauptmenge nach aber aus einer nach wiederholter Rectification bei 178 bis 180° siedenden Flüssigkeit, während geringe Mengen höher als bei 180° siedeten. Jener bei 178 bis 180° kochende Theil war farblos, in Kalilauge löslich. Er krystallisirte beim Erkalten in langen Nadeln. Auch nach dem Resultate der Elementaranalyse war er *Phenol*. Die zweite Fraction (160 g) wurde zur Befreiung von Phenol wiederholt mit 3 bis 4 Vol. kochenden Wassers durchgeschüttelt, sodann getrocknet. Nach wiederholter Rectification siedete das Oel fast der ganzen Menge nach bei 249°. Es löste sich nicht in Wasser und in Kalilauge. Aus Alkohol krystallisirte der Körper beim Abkühlen auf niedrige Temperatur in farblosen Prismen. Sein spec. Gewicht beträgt 1,0904. Seiner Zusammensetzung und seinen optischen Eigenschaften nach war er *Phenyläther*, $C_{12}H_{10}O$ (1). Die dritte Fraction (34 g) siedete nach wiederholter Rectification gröfstentheils bei etwa 280°, die übergehende Flüssigkeit war nahezu farblos und erstarrte zu einer fast weifsen Masse. Der über 280° destillirende Theil bestand aus einer orangefarbigen, nicht krystallisirenden Flüssigkeit. Der bei 280° übergegangene Antheil war nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol vom spec. Gewicht 0,880 weifs, in Aether leichter als in absolutem Alkohol löslich; er schmolz bei 97° und sublimirte bei etwas niedrigerer Temperatur langsam. Nach der Dampfdichte und der Elementaranalyse des Körpers war er nach der Formel $C_{13}H_{10}O$ zusammengesetzt. Gladstone und Tribe fassen ihn als ein *Diphenylketon* auf. Nach der Ansicht Derselben hat etwa die Hälfte des Aluminiumphenylats sich unter dem Einflufs der Hitze in Phenyläther und Thonerde nach der Gleichung $(C_6H_5O)_6$

(1) JB. f. 1870, 549 f.

$Al_2 = Al_2O_3 + 3(C_6H_5)_2O$ zersetzt, eine Verbindung $C_{13}H_{10}O$ entsteht in relativ geringer Menge, während etwa ein Viertel der Aluminiumverbindung wohl nach der Gleichung $(C_6H_5O)_6 Al_2 = Al_2O_3 + 3C_6H_6O + 3C_6H_4$ gespalten wird. Der Kohlenwasserstoff C_6H_4 wurde nicht in Substanz erhalten, doch war er vielleicht in den über 300° siedenden Theilen enthalten, die sehr kohlenstoffreich waren (87,5 Proc. Kohlenstoff) und eine sehr hohe specifische Brechung und Dispersion besafsen. – Als 760 g *Aluminium-p-Kresylat* in derselben Weise wie das Phenylat erhitzt wurden, resultirten 463 g eines in der Kälte fast ganz erstarrenden Destillates. Aus einer filtrirten Lösung desselben in 6 Litern Alkohol vom spec. Gewicht 0,805 wurde beim Erkalten eine gelbe krystallinische Masse erhalten, die nach dem Waschen mit 9 Liter Alkohol trocken 71 g wog. Nach wiederholtem Krystallisiren aus Alkohol und dem Trocknen bei 100° wurde der gelbe Körper langsam destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 307° über und erstarrte beim Erkalten zu einer hellgelben krystallinischen Masse. Diese wurde aus kochendem Alkohol in sehr dünnen weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Nach dem Sublimiren der letzteren im Wasserstoffstrome entsprachen ihre Dampfdichte und ihre Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{14}O$. Der Schmelzpunkt war 168°. Beim Abdestilliren der alkoholischen Mutterlaugen schieden sich zunächst noch etwa 10 g von dem festen Körper aus. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende flüssige Rückstand begann bei 190° zu sieden, ein grofser Theil (120 g) ging zwischen 190 und 300° über, ein Theil siedete aber auch höher. Die bei 190 bis 300° erhaltene Fraction wurde wiederholt mit erneuten Mengen Kalilauge behandelt und die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt. Das so ausgeschiedene braune Oel (36 g) siedete nach dem Waschen mit wenig Wasser und nach dem Trocknen über Chlorcalcium zum gröfsten Theile zwischen 199 und 202°. Das farblose Destillat besafs die Zusammensetzung, das Brechungsvermögen und die anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des *p-Kresols*. Der in Kalilauge unlösliche Theil der bei 190 bis 300° siedenden Fraction wurde

mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, etwa 30 mal destillirt. Der schliefslich zwischen 220 und 270° siedende Theil war farblos und liefs bei starkem Abkühlen farblose prismatische Krystalle ausscheiden. Bei starkem Abkühlen der Lösung dieser Fraction in 2 Vol. heifsen Alkohols krystallisirten Prismen heraus, die nach Dampfdichte und Analyse die Formel $C_{14}H_{14}O$ eines Kresyläthers hatten. Da der Körper aus Aluminium-p-kresylat erhalten worden war, so nennen ihn Gladstone und Tribe *p-Kresyläther*. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 50°. Der Körper ist in Aether und Benzol sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Die Ausbeute an p-Kresyläther ist relativ geringer als die obige an Phenyläther. Dagegen liefert das Aluminium-p-kresylat eine relativ gröfsere Menge eines Körpers $C_{15}H_{14}O$ als das Aluminiumphenylat von der Verbindung $C_{18}H_{10}O$ gegeben hatte. Ein Kohlenwasserstoff C_7H_6 wurde nicht erhalten. — Um das Verhalten des *Aluminiumthymolats* gegen Hitze zu prüfen, wurden 1000 g davon in derselben Weise erhitzt, wie für die Homologen angegeben wurde. Zuerst destillirte etwas *Thymol*, dann eine orangefarbige Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung theilweise erstarrte. Sobald die Aluminiumverbindung geschmolzen war, begann eine heftige Gasentwickelung. Bei einem besonderen Versuche mit 45 g des Thymolats wurden 3240 ccm eines reinen Olefins, sodann ein Gemisch des letzteren mit Sumpfgas erhalten. Im Ganzen resultirten 5856 ccm (corrigirt), wovon 5032 ccm mit Brom eine Verbindung bildeten. Bei einem weiteren Versuche lieferten 230 g Aluminiumthymolat 196 g eines Olefinbromids, welches bei der Rectification zum gröfsten Theile bei 136 bis 139° überging, das spec. Gewicht 1,913 bei 4° hatte und bei der Behandlung mit Zink in Alkohollösung neben Bromzink ein mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas entwickelte. Das beim Erhitzen des Thymolats entweichende Gas war also *Propylen*. Die 1000 g Thymolat ergaben 470 g Destillat, wovon 207 g unter und 231 g über 280° destillirten. Der erstere Theil war flüssig und bräunlichgelb, er löste sich theilweise in heifser Kalilauge. Die alkalischen Lösungen schieden auf Salz-

säurezusatz ein bräunliches Oel ab, welches getrocknet und mehrmals rectificirt wurde. Der von 196 bis 202° übergehende Theil war Kresol nach Eigenschaften und Zusammensetzung. Da es bei ruhigem Stehen bei — 17° nicht erstarrte, so sahen es Dieselben als *m-Kresol* an. Bei — 14° erstarrte es indessen, wenn umgerührt wurde. Die über 280° siedende Fraction (231 g) bestand aus einem Gemisch eines gelben krystallinischen Körpers mit einer bräunlichen zähen Flüssigkeit. Das Gemisch wurde mit dem zweifachen Volum Aether erwärmt, sodann wurde in einer Kältemischung erkalten lassen. Der gelbe feste Körper schien unverändert geblieben zu sein, während die braune Flüssigkeit in Aether gelöst blieb. Die mit abgekühltem Aether gewaschene feste Substanz (15 g) wurde aus siedendem Alkohol vom spec. Gewicht 0,805 umkrystallisirt. Die erhaltenen grofsen weifsen perlmutterglänzenden Tafeln schmolzen bei 200° und besafsen laut Dampfdichtebestimmung und Analyse eine der Formel $C_{15}H_{14}O$ entsprechende Zusammensetzung. Der Körper sublimirt leicht. Er ist verschieden von dem aus Aluminium-p-kresylat erhaltenen Körper gleicher Zusammensetzung. Die ätherischen Mutterlaugen wurden abdestillirt, wobei ein Rückstand gewonnen wurde, der bei etwa 250° überzugehen begann. Der über 300° destillirende Theil lieferte bei der Behandlung mit 2 Vol. Aether noch von dem Körper $C_{15}H_{14}O$ und die Mutterlauge davon wieder eine Quantität der bei 250 bis 300° siedenden Flüssigkeit. Als in gleicher Weise von der festen Substanz aus den über 300° siedenden Antheilen nichts mehr erhalten werden konnte, wurde die Gesammtmenge der bei 250 bis 300° siedenden Flüssigkeit mit heifser Kalilauge behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Sie begann bei etwa 270° zu kochen. Nach circa 40 Destillationen unter Beseitigung der über 300° siedenden geringen Antheile ging das Meiste zwischen 284 und 288° über. Der Brechungsindex für α war bei dieser gelblichen Flüssigkeit 1,5576 bei 16°. Nach Dampfdichtebestimmung und Analyse hatte sie die Formel $C_{14}H_{14}O$ eines Kresyläthers. Ihre physikalischen Eigenschaften wichen erheblich von denen des

oben beschriebenen p-Kresyläthers ab. So erstarrt sie selbst nicht in einer Kältemischung und krystallisirt aus Alkohol nicht. Gladstone und Tribe sehen diesen *Kresyläther* als das m-Derivat an. Unter dem Einflufs der Hitze scheint Aluminiumthymolat nach Vorstehendem zunächst in *Aluminium-m-kresylat* und Propylen gespalten zu werden, von denen das erstere dann weiter analog der p-Verbindung zersetzt wird. Die beiden aus Aluminium-p- und m-kresylat erhaltenen Verbindungen von der Formel $C_{15}H_{14}O$ unterschieden sich aufser durch die Schmelzpunkte durch ihre Löslichkeit in absolutem Alkohol und in Benzol; die ersterwähnte war in beiden Lösungsmitteln leichter löslich als die andere. Werden die beiden Körper geschüttelt oder gerieben, so geben sie ein bläulichweifses Licht aus. Mit dem gleich zusammengesetzten p-Ditolylketon und Dibenzylketon stimmen die Körper in ihren physikalischen Eigenschaften nicht überein. Zufolge ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise fassen sie Gladstone und Tribe trotzdem einstweilen als Ketone auf und zwar als *p-* und *m-Kresylketon*. — Zur Darstellung von *Aluminium-β-naphtylat* wurden 150 g β-Naphtol mit 10 g Aluminium (ohne Jodaluminium) erhitzt, bis die Wasserstoffentwickelung fast aufhörte. Als das erhaltene Gemisch von β-Naphtol und Aluminium-β-naphtylat destillirt wurde, wurde eine röthlichbraune zähe Flüssigkeit erhalten, die in der Kälte erstarrte. Bei nochmaliger Destillation derselben gingen 40 g unter-, das Andere oberhalb 300° über. Die erstere Fraction bestand zu etwa gleichen Theilen aus *Naphtalin* und β-Naphtol. Die über 300° siedende Fraction war fest und dunkel gelblichbraun. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wurde das Product zweimal destillirt. Die krystallinisch erstarrende hellgelbe Masse wurde wieder aus Alkohol umkrystallisirt uud zwar so lange bis es farblos war. Die erhaltenen dünnen perlmutterglänzenden weifsen Tafeln schmolzen bei 104°. Nach der Dampfdichte und der Analyse war ihre Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{14}O$ entsprechend. Es ist diefs die Formel eines Naphtyläthers, aus welchem Grunde Gladstone und Tribe den Kör-

per vorläufig als *β-Naphtyläther* bezeichnen. Beim Destilliren der alkoholischen Mutterlaugen begann der alkoholfreie Rückstand bei 290° zu sieden, doch stieg der Siedepunkt rasch sehr hoch. Aus der alkoholischen Lösung des Destillates schied sich zunächst noch β-Naphtyläther aus. Beim darauffolgenden Destilliren des von Alkohol befreiten Rückstandes ging eine relativ geringe Menge einer sehr zähen Substanz über, die 89,5 Proc. Kohlenstoff und 5,3 Proc. Wasserstoff enthielt und beim Lösen in Alkohol leicht eine blau fluorescirende Flüssigkeit lieferte. Die höchstsiedenden Antheile, die bei den vorstehenden Operationen gesammelt worden waren, hinterließen beim Behandeln mit siedendem Alkohol geringe Mengen einer dunkelgelben, krystallinischen Substanz, die aus Benzol in quadratischen dunkelgoldgelben Tafeln krystallisirte. Ihre alkoholische Lösung fluorescirte sehr stark blau. Der Körper hatte einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt. Gladstone und Tribe halten ihn für einen Kohlenwasserstoff und nennen ihn einstweilen *Chryseudiene*. Als Hauptproduct der Zersetzung des Aluminium-β-naphtylats durch Hitze entsteht der beschriebene β-Naphtyläther nach der Gleichung : $(C_{10}H_7O)_6Al_2 = Al_2O_3 + 3[(C_{10}H_7)_2O]$. — Bei der Darstellung des *Aluminium-α-naphtylats* muß unterschiedlich von der Bereitung des β-Derivates die sonst übliche Menge Jod angewandt werden. 520 g des α-Naphtylats wurden erst beim Erhitzen auf viel höhere Temperatur zersetzt, als für das β-Derivat erforderlich war. Die destillirende bräunlichgelbe zähe Flüssigkeit wog 319 g und erstarrte beim Erkalten. Durch nochmalige Destillation derselben resultirten 90 g einer unterhalb 310° siedenden Fraction, die hauptsächlich aus Naphtalin bestand. Der über 310° siedende Theil hinterließ beim Lösen in 2 Vol. kochenden Alkohols einen gelben Körper, von dem noch etwas beim Erkalten der Lösung auskrystallisirte. Der noch zu wiederholten Malen mit Alkohol behandelte gelbe Körper wurde destillirt und das krystallinisch erstarrende Destillat etwa 4 mal aus Benzol umkrystallisirt, worin es sich leichter als in Alkohol löste. Die erhaltenen großen rhombischen Tafeln besaßen die Farbe des Uranglases. Die Dampfdichte und die

Zusammensetzung des Körpers führte zur Formel $C_{20}H_{14}$. Der Körper gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften Watson Smith's (1) *ββ-Dinaphtyl*, $C_{20}H_{14}$ *(Isodinaphtyl)*. Er löst sich in heifser Schwefelsäure mit hellgrüner, in Blau übergehender Farbe und schmilzt bei 189°. Die Benzolmutterlaugen hinterliefsen beim Abdestilliren des Lösungsmittels einen in siedendem Alkohol gröfstentheils löslichen Rückstand. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten ein Körper aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren lange flache Nadeln bildete, die Gladstone und Tribe für ein Gemenge einer Verbindung der Formel $C_{20}H_{14}O$ oder $C_{21}H_{14}O$ mit Dinaphtyl hielten. Die alkoholischen Mutterlaugen von der über 310° siedenden Fraction liefsen nach Vertreiben des Alkohols eine braune zähe Masse destilliren, die 90,38 Proc. Kohlenstoff und 5,21 Proc. Wasserstoff enthielt und sich mit blauer Fluorescenz in Alkohol leicht löste. Ein *α-Naphtyläther* konnte unter den Zersetzungsproducten des Aluminium-α-naphtylats seither nicht nachgewiesen werden.

B. Rizza (2) hat die Einwirkung von *Zinkmethyl* auf *Chloral* untersucht. Er liefs 2 Mol. Chloral (ganz trocken) langsam auf 5 Mol. Zinkmethyl und etwas Natrium tropfen. Nach Monaten erstarrt die Flüssigkeit zu einer sehr hygroskopischen braunen Masse. Eiskaltes Wasser zersetzte sie unter Gasentwickelung und Abscheidung von Zinkoxydhydrat. Die erhaltene Lösung wurde destillirt, das alkoholartig riechende Destillat enthielt ein ungelöstes gelbes Oel, welches schwerer als Wasser war und nicht näher untersucht wurde. Beim Destilliren zersetzte es sich. Aus der wässerigen Flüssigkeit schied kohlens. Kalium eine gelbliche, campherartig riechende, leichte, alkoholische Flüssigkeit von brennendem Geschmack ab. Die Hauptmenge derselben siedete in trockenem Zustande nach einigen fractionirten Destillationen bei 117 bis 120°. Dieser Theil bildete eine bewegliche farblose Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrte. Das daraus mit Phosphorpentachlorid erhaltene

(1) Vgl. JB. f. 1881, 866. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 192.

Chlorid hatte den Chlorgehalt eines *Hexylchlorids*. Bei der Oxydation des bei 117 bis 120° siedenden Alkohols mit Chromsäuremischung entstanden nur Aceton und Essigsäure. Jener Alkohol war demnach *Dimethylisopropylcarbinol* (1), $[(CH_3)_2CH, (CH_3)_2]COH$, wie weiter aus folgenden Daten hervorgeht. Durch Einleiten von Jodwasserstoff in den Alkohol zuerst in der Kälte, dann in der Wärme, Zerlegen des erhaltenen *Hexyljodids* mit Kalihydrat resultirte das bei 73° siedende *Tetramethyläthylen*, welches Pawlow (2) aus Dimethylisopropylcarbinol erhielt. Das *Bromid* krystallisirte aus Aether in schönen weifsen Nadeln, deren Schmelzpunkt zuerst bei 168 bis 169° lag, doch bei wiederholtem Schmelzen immer mehr sank. — Garzarolli-Thurnlackh (3) fand, dafs bei der Reaction von Chloral auf Zinkmethyl zuerst ein Additionsproduct $CCl_3COH . Zn(CH_3)_2$ gebildet wird, in welchem später die drei Chloratome durch Methyl ersetzt werden. Eine Atomumlagerung erfolgt entweder bei dieser Substitution selbst oder erst bei der späteren Zersetzung des Körpers durch Wasser.

C. Garzarolli-Thurnlackh (4) theilt jetzt ausführlicher (5) Seine Versuche über die Bildung von *primärem Trichlorbutylalkohol* bei der Einwirkung von Zinkäthyl (1 Mol.) auf *Butylchloral* (1 Mol.) mit. Die Reaction tritt minder heftig auf als bei Anwendung von Chloral (6), Zusatz eines Verdünnungsmittels ist daher unnöthig. Es entweicht *Aethylengas* bei dem Processe. Die krystallinische weifse Reactionsmasse wurde durch salzsäurehaltiges Wasser zersetzt, wobei lebhafte Gasentwickelung (Aethan) eintrat und eine ölige, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrende Flüssigkeit abgeschieden wurde. Ein Theil des Körpers blieb gelöst, konnte aber durch Destillation der wässerigen Flüssigkeit noch gewonnen werden. Die abgeprefste und entweder aus Aether wiederholt umkrystallisirte oder im Wasserdampfstrome destillirte Verbindung hatte nach ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer Dampfdichte die

(1) JB. f. 1871, 421; f. 1878, 536. — (2) JB. f. 1878, 536. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 584. — (4) Ann. Chem. 213, 369. — (5) JB. f. 1881, 585. — (6) JB. f. 1881, 582 ff.

Formel $C_4H_7Cl_3O$ eines dreifach gechlorten Butylalkohols. Das Verhalten des Körpers liefs ihn als einen primären Alkohol erkennen. Einige Eigenschaften dieses *primären Trichlorbutylalkohols* wurden schon a. a. O. angegeben; Folgendes ist noch nachzutragen. Unter einem Druck von 45 mm destillirt der Alkohol unzersetzt bei 120°. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heifsem Wasser. Dieser *Trichlorbutylalkohol* ist identisch mit dem von v. Mering (1) neben Glycuronsäure beim Kochen der *Urobutylchloralsäure* (2) mit Schwefelsäure erhaltenen *Trichlorbutylalkohol.* Seine Lösung in schwach erwärmter concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich in höherer Temperatur unter Auftreten von Kohle, Salzsäure und schwefliger Säure. Phosphortrichlorid reagirt kaum mit dem Alkohol, rauchende Bromwasserstoffsäure erst bei höherer Temperatur als 110°, wobei humusartige Massen abgeschieden werden. — Beim Versetzen von im Wasserbade geschmolzenem Trichlorbutylalkohol in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben mit Phosphorpentachlorid, in kleinen Portionen, löste sich dieses anfangs rasch unter Salzsäurentwickelung auf; zur Vollendung der Reaction mufste später einige Stunden im Sandbade erhitzt werden. Das mit Wasser aus dem Reactionsproducte abgeschiedene Oel wurde mit saurem kohlens. Natrium entsäuert und nach dem Waschen mit Wasser im Dampfstrom destillirt. Das übergegangene Oel war schwerer als Wasser und siedete in getrocknetem Zustande unter 10 mm Druck bei 85°. Es war der Analyse nach *Trichlorbutylchlorid*, $C_4H_6Cl_4$. — Zur Darstellung des schon früher aus Acetylchlorid und Trichlorbutylalkohol erhaltenen *Essigsäure-Trichlorbutyläthers,* $CH_3COO(C_4H_6Cl_3)$ (3), läfst man die Reagentien zunächst in der Kälte, sodann einige Zeit bei Wasserbadtemperatur, schliefslich nach abermaligem Zusatze von etwas Acetylchlorid mehrere Stunden im geschlossenen Rohre bei 110° auf einander einwirken. Das

(1) Dieser JB. : Thierchemie. — (2) Külz, JB. f. 1881, 1060; dieser JB. : Thierchemie. — (3) Nicht Trichlorbutylessigäther, wie an der JB. f. 1881, 585 citirten Stelle steht.

mit Wasser als Oel ausgefällte, mit kohlens. Calcium entsäuerte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Product hatte die schon früher angeführten Eigenschaften. Unter 730 mm Druck siedet der Aether bei 217,5°. Sein spec. Gewicht ist 1,3440 bei 8,5° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). — Die Oxydation des Trichlorbutylalkohols, bei der, wie schon früher berichtet wurde, *Trichlorbuttersäure* ($C_4H_5Cl_3O_2$) entsteht, wurde mit rother rauchender Salpetersäure (2 Thln.) in der Kälte vorgenommen. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Flüssigkeit destillirt, wobei der zwischen 210 und 230° übergehende Theil für sich aufgefangen wurde. Nach dem Trocknen erstarrte derselbe zu einer halbfesten Masse. Der abgepreſste feste Theil wurde aus Aether umkrystallisirt und stellte so die Trichlorbuttersäure dar. Sie schmolz bei 58°. Aus der über Schwefelsäure verdunstenden Lösung ihres *Bleisalzes* wurde dieses in kleinen glänzenden wasserfreien Nadeln erhalten. — Bei der Behandlung von unter Wasser geschmolzenem Trichlorbutylalkohol mit Salzsäure und Zinkstaub tritt anfangs keine Gasentwickelung ein, obgleich beträchtliche Mengen Zink in Lösung gehen, später beginnt eine sehr starke Wasserstoffentwickelung. Wendet man geringen Zinküberschuſs und 10 bis 15 Thle. Wasser sowie 2 bis 3 ccm Salzsäure (auf wieviel Alkohol? B!) an, erwärmt auf dem Wasserbad unter Anwendung eines Rückfluſskühlers, dessen Condensationsrohr durch Quecksilber abgesperrt ist, so beginnt die Reaction sobald der Alkohol geschmolzen ist und geht in kurzer Zeit zu Ende. Sobald Wasserstoff auftritt, wird abgekühlt, die wässerige Lösung abgegossen und der etwa gebliebene Rest von Zinkstaub vom ausgeschiedenen Oele durch Absaugen des letzteren mit der Luftpumpe getrennt. Das Oel wird im Wasserdampfstrome destillirt, sodann getrocknet und für sich destillirt. Die Hauptmenge des Oeles siedete nach wiederholter Rectification bei 158°. Es war dies der *Monochlorcrotylalkohol*, C_4H_7ClO. Derselbe ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1312 bei 15,8° (auf Wasser von derselben Temperatur bezogen), die bei 158,3° (Quecksilberfaden ganz in Dampf, 742,5 mm B.) siedet

und deren Geruch an den der Allylverbindungen erinnert. In einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium erstarrt dieselbe krystallinisch. In Wasser ist sie in ziemlich beträchtlicher Menge löslich. Bei tropfenweisem Zusatz von Brom zu dem unter wenig Wasser befindlichen Alkohol tritt starke Erwärmung ein; nach kurzer Zeit beginnt Bromwasserstoff zu entweichen, in Folge von Zersetzung des anfangs entstandenen Additionsproductes. Wird der Alkohol in Chloroformlösung mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so ergiebt sich die Formel jenes Additionsproducts aus der Menge des verbrauchten Broms zu $C_4H_7ClBr_2O$, wonach es *Monochlordibrombutylalkohol* ist. Auch in der Chloroformlösung zersetzt sich der Körper in kurzer Zeit, rascher beim Erwärmen. Bei der Oxydation des Monochlorcrotylalkohols mit rother rauchender Salpetersäure in der Kälte, die sehr stürmisch verläuft, entsteht ein schweres grünes Oel, das bei der Destillation unter Entbindung von Stickoxyden und Bildung von Oxalsäure vollkommen zersetzt wird. Oxalsäure entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf den Chlorcrotylalkohol. Wird Chlorcrotylalkohol unter wenig Wasser bei guter Kühlung mit der entsprechenden Menge Brom versetzt, das gebildete Oel sofort abgezogen, in Salpetersäure eingetragen, nach mehrstündigem Stehen damit erwärmt, sodann die Salpetersäure zum gröfsten Theile verjagt und der beim Erkalten erstarrende Rückstand mit Wasser und Zinkstaub einige Minuten erwärmt, so fällt Salzsäure aus der Lösung *Monochlorcrotonsäure*, $C_4H_5ClO_2$, die identisch ist mit der aus Trichlorbuttersäure erhaltenen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 97°. — *Essigsäure-Monochlorcrotyläther*, $CH_3COO(C_4H_6Cl)$, vom Siedepunkt 168 bis 169° (741,1 mm B, Quecksilberfaden ganz im Dampfe), wurde aus Monochlorcrotylalkohol und Acetylchlorid erhalten. Er ist eine farblose, angenehm obstartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Er löst sich sehr wenig in Wasser, in allen Verhältnissen aber in Alkohol, Aether und Chloroform. — Die Reaction von Zinkäthyl mit Butylchloral verläuft analog wie die mit

Chloral (1) nach der Gleichung : $C_3H_4Cl_3(COH) + (C_2H_5)_2Zn = (C_3H_4Cl_3)CH_2O(ZnC_2H_5) + C_2H_4$. Diese Zinkverbindung zerfällt durch Wasser, wie erwähnt, in Trichlorbutylalkohol, Zinkoxydhydrat und Aethangas. Danach wird sie als *Zinkäthyltrichlorbutylat* aufgefafst, analog der von Garzarolli-Thurnlackh (1) aus *Chloral* und *Zinkäthyl* erhaltenen Verbindung $CCl_3CH_2O(ZnC_2H_5)$, welche als *Zinkäthyltrichloräthylat* zu bezeichnen ist, sowie der Verbindung CH_3OZnCH_3 *(Zinkmethylmethylat)* Butlerow's (2) und dem *Zinkmethyläthylat* $(C_2H_5OZnCH_3)$ Ladenburg's (3).

Die Untersuchungen Schtscherbakow's über die Darstellung und die Eigenschaften des *normalen Zinkpropyls* (4), sowie sein Verhalten gegen *normales Butyrylchlorid* (5) sind auch in einem anderen Journale (6) erschienen.

Nach J. Sakurai (7) entsteht beim Erhitzen einer Mischung von *Methylenmonoquecksilberjodid* (8) (468 Thln.) und Quecksilberchlorid (271 Thln.) mit Alkohol eine neue Organometallverbindung. Aus dem Alkohol scheidet sich beim Erkalten in beträchtlicher Menge eine weifse krystallinische Substanz aus, deren Menge bei Wasserzusatz noch zunimmt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde dieselbe mit einer starken Lösung von Jodkalium ausgezogen, um mitgefälltes Jodquecksilber zu entfernen, sodann mit Wasser vollständig ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde in heifsem Aether gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben schöne glänzende weifse Tafeln, die in Chloroform und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°, auch nach dem Wiedererstarren. Der Körper hatte die Zusammensetzung CH_2HgJCl, wonach er *Methylenmonoquecksilberchlorjodid* ist, entstanden nach der Gleichung : $CH_2HgJ_2 + HgCl_2 = CH_2HgJCl + HgJCl$. Beim Erhitzen mit einer Jod-

(1) JB. f. 1881, 582 ff. — (2) JB. f. 1864, 467. — (3) JB. f. 1872, 432; f. 1873, 522. — (4) JB. f. 1881, 890. — (5) Daselbst. — (6) Bull. soc. chim. [2] 37, 344 f. (Corresp.). — (7) Chem. Soc. J. 41, 360. — (8) JB. f. 1880, 940; f. 1881, 891.

jodkaliumlösung liefert die Substanz eine ölige, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 129° und dem spec. Gewicht 2,49 bei 20°, welche Sakurai für *Methylenchlorjodid* (CH_2ClJ) hält. Derselbe folgert weiter, dafs das Methylenquecksilberchlorjodid, CH_2HgJCl, aus dem Methylenquecksilberjodid, $(JCH_2)HgJ$, durch Vertretung des direct an Methylen gebundenen Jodatoms durch Chlor entsteht, dafs es also die Formel $(ClCH_2)HgJ$ hat.

Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

A. Weber und R. Heim (1) fanden zur Darstellung *aromatischer Phosphorsäureäther* aus *Phenolen* die Anwendung von *Phosphoroxychlorid* statt Phosphorpentachlorid für sehr zweckmäfsig. So liefert *Benzolphenol* (etwas im Ueberschusse angewandt) damit beim Erhitzen bis zu 80 Proc. der theoretischen Menge an *Triphenylphosphat (Phosphorsäure-Triphenyläther).* Auch *β-Naphtol* und *p-Kresol* ergeben gute Ausbeuten an *Trinaphtyl-* und *Trikresylphosphat (Phosphorsäure-Trinaphtyläther* und *-Trikresyläther).* Die Eigenschaften der erhaltenen Producte waren die bekannten, nur schmolz das Trikresylphosphat nicht bei 68 bis 69°, sondern erst bei 78°.

A. Michaëlis und L. Czimatis (2) erhielten durch Oxydation des *p-Tolyltrimethylphosphoniumchlorids*, $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_3Cl$, in sehr verdünnter alkalischer Lösung bei 55° mit übermangans. Kalium ein *salzs. Trimethylphosphorbenzbetaïn*, $C_6H_4{=}[-COOH, -P(CH_3)_3Cl]$, welches durch Eindampfen des farblosen Filtrates mit überschüssiger Salzsäure, wiederholtes Extrahiren des Rückstandes mit kochendem absolutem Alkohol, Verdampfen dieser Lösung und mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes in reinem Zustande gewonnen wurde. Es

(1) Ber. 1882, 639. — (2) Ber. 1882, 2018.

bildet so dargestellt kurze farblose, sehr schwer in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr leicht in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Prismen. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zuvor zu schmelzen, unter Auftreten von Phosphingeruch. Die concentrirte wässerige Lösung liefert mit *Platinchlorid* einen krystallinischen, hellgelben Niederschlag C_6H_4=[-COOH, -$P(CH_3)_3Cl]_2 . PtCl_4$, der in viel Wasser, aber nicht in Alkohol löslich ist. Das freie *Trimethylphosphorbenzbetaïn* krystallisirt aus Wasser in Rhomboëdern von der Zusammensetzung C_6H_4= [-CO-, -$P(CH_3)_3$-]=O . 3 H_2O, die an der Luft sehr leicht verwittern und in heifsem Alkohol löslich sind. Mit Basen bildet die Verbindung keine, mit Säuren sehr leicht meistens gut krystallisirbare Salze, so mit Essigsäure, mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure. Ueberschüssige verdünnte Schwefelsäure erzeugt leicht das *saure schwefels. Salz*, C_6H_4=[-COOH, -$P(CH_3)_3$ -O-SO_2-OH]. Beim Erhitzen des Chlorhydrats mit überschüssiger Kalilauge entstehen Benzoësäure und *Trimethylphosphinoxyd*, $P(CH_3)_3O$, nach der Gleichung : C_6H_4=[-COOH, -$P(CH_3)_3Cl$] + KOH = C_6H_5COOH + $P(CH_3)_3O$ + KCl. — Wird das Additionsproduct von Aethylenbromid und Dimethyltolylphosphin, $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2 . C_2H_4Br_2$, in wässeriger Lösung mit übermangans. Kalium versetzt, so erfolgt anfangs sehr rasch Oxydation, wobei das Aethylen in Kohlensäure und Wasser übergeführt wird und Bromkalium und *Dimethyltolylphosphinoxyd*, $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2O$, sich bilden. Später wird die Oxydation langsamer, es entsteht dann die Verbindung C_6H_4=[-COOH, -$P(CH_3)_2O$], die gleichzeitig Säure und Phosphinoxyd ist. Zu ihrer Isolirung wird das farblose Filtrat mit überschüssiger Salzsäure verdampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt der Körper in farblosen Prismen, die bei 243° schmelzen, fast unzersetzt sublimiren und gegen Kalilauge auch beim Erhitzen sehr beständig sind.

L. Czimatis (1) berichtet über *gemischte aromatische*

(1) Ber. 1882, 2014.

tertiäre Phosphine und die Verbindungen derselben mit *Schwefelkohlenstoff*. Zur Darstellung jener Phosphine liefs Er auf die Homologen des Phosphenylchlorids (1) Zinkalkyle einwirken. Während *Tolylphosphorchlorür* mit Zinkmethyl- und -äthyl noch so heftig reagirt, dafs die Einwirkung durch Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel und durch Abkühlen gemäfsigt werden mufs, verläuft die Reaction beim *Xylylphosphorchlorür* viel langsamer. Die Zinkdoppelverbindungen wurden nach Verjagen des etwa angewandten Benzols mit Natronlauge zersetzt und die getrockneten Basen fractionirt destillirt. Wurde käufliches Zinkalkyl benutzt, so wurden bisweilen zwei nicht mischbare Schichten erhalten, deren untere dickflüssig war und sich nicht mit Natronlauge, aber mit Wasser mischte. Czimatis hält dieselbe für *Phosphinoxyd* und führt ihr Auftreten auf einen Gehalt des Zinkalkyls an Zinkalkylat zurück. In der beschriebenen Weise wurden die nachstehend aufgeführten tertiären Basen dargestellt. — *p-Dimethyltolylphosphin*, $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2$, ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 210° und vom Erstarrungspunkte — 10°, welche basische Eigenschaften besitzt und sich in Säuren löst. Das Chlorplatindoppelsalz bildet gelbe Flocken. An der Luft bleibt das p-Dimethyltolylphosphin unoxydirt, dagegen reagirt es heftig mit Quecksilberoxyd, wobei *p-Dimethyltolylphosphinoxyd*, $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2O$, entsteht. Durch Ausschütteln der Reactionsmasse mit Wasser und Verdampfen des Filtrates wird es als dickes nicht erstarrendes Oel erhalten, das nicht mit Platinchlorid, aber leicht mit *Quecksilberchlorid* eine Doppelverbindung bildet. Diese fällt beim Zusammengiefsen der wässerigen Lösungen beider Substanzen als weifses Pulver aus, das aus seiner Lösung in heifsem Wasser beim Erkalten in feinen seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 156° auskrystallisirt. Der Quecksilbergehalt der Verbindung entspricht der Formel $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2O . HgCl_2$. Das p-Dimethyltolylphosphin vereinigt sich unter heftiger Reaction mit Jodmethyl zu *p-Tri-*

(1) Vgl. Michaëlis und Paneck, dieser JB. S. 1059.

methyltolylphosphoniumjodid, $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_3J$. Dieses stellt farblose, in Wasser und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche, bei 255° schmelzende Nadeln vor. Das Jodid liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser das beim Verdampfen der Lösung als stark basische, zerfliefsliche Masse hinterbleibende *p-Trimethyltolylphosphoniumhydrat*, dessen *Chlorplatindoppelsalz*, $[C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_3Cl]_2 . PtCl_4$, orangegelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 230° bildet. Mit Jod liefert das p-Trimethyltolylphosphoniumjodid das aus heifsem Alkohol in stahlblauen Rauten krystallisirende *Perjodid*, $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_3J . 2J$, welches in Aether und in Benzol schwer löslich ist. Mit Benzylchlorid giebt das p-Dimethyltolylphosphin bei schwachem Erwärmen eine nicht krystallisirende Verbindung, die in wässeriger Lösung mit Platinchlorid einen hellgelben krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $[C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2C_7H_7Cl]_2 . PtCl_4$ und vom Schmelzpunkte 226° giebt. — *p-Diäthyltolylphosphin*, $C_6H_4(CH_3)P(C_2H_5)_2$, ist dem Methylderivate sehr ähnlich, es siedet bei 240°. Das in farblosen Nadeln krystallisirende *p-Monomethyldiäthylphosphoniumjodid* schmilzt bei 137°. Das Chlorplatindoppelsalz stellt hellgelbe Blättchen dar. — *Dimethylxylylphosphin*, $C_6H_3(CH_3)_2P(CH_3)_2$, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 230°. — *Diäthylxylylphosphin*, $C_6H_3(CH_3)_2P(C_2H_5)_2$, bildet eine dicke, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 260°. In ätherischer Lösung liefert die Verbindung mit Jodmethyl und Jodäthyl weifse, in Wasser und heifsem Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Krystallpulver. Das eine derselben, das *Monomethyldiäthylxylylphosphoniumjodid*, schmilzt bei 90°, während der Schmelzpunkt des anderen, des *Triäthylxylylphosphoniumjodids*, bei 136° liegt. *Monomethyldiäthylxylylphosphonium-Platinchlorid* krystallisirt in gelben rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 202°. — Bei den seither beschriebenen gemischten tertiären aromatischen Phosphinen steigt der Siedepunkt bei Eintritt einer Methylgruppe in den aromatischen Rest constant um 20°. Bei den Gliedern jeder Reihe beträgt die Differenz der Siedepunkte 30°.

Beispielsweise siedet das Dimethylphenylphosphin bei 190°, das p-Dimethyltolylphosphin bei 210° und das Dimethylxylylphosphin bei 230°, das Diäthylphenylphosphin bei 220°, das p-Diäthyltolylphosphin bei 240° und das Diäthylxylylphosphin bei 260°. — Was das Vereinigungsvermögen der beschriebenen gemischten aromatischen Phosphine mit Schwefelkohlenstoff anbelangt, so ist dasselbe bei den methylirten Phosphinen ein sehr bedeutendes, nimmt aber bei Zunahme des Molekulargewichtes des aromatischen Restes in denselben ab; bei den äthylirten Phosphinen geht dagegen die Vereinigung mit Schwefelkohlenstoff nur schwer und langsam von statten. *Dimethylphenylphosphin* vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff so begierig, dafs die Reaction durch Anwendung von Aether als Verdünnungsmittel gemäfsigt werden mufs. Der entstehende Körper fällt sofort in rothen Blättchen von der Zusammensetzung $C_6H_5P(CH_3)_2 . CS_2$ aus. Er ist an der Luft flüchtig, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, nicht in Aether. Aus Alkohol kann die Verbindung umkrystallisirt werden. Sie schmilzt bei gewöhnlichem Druck bei 97° unter Zersetzung in ihre Componenten, in geschlossenem Rohre bei 101°. Dieselbe hat basische Eigenschaften, löst sich in verdünnten Säuren und wird durch Natronlauge wieder abgeschieden. Das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_5P(CH_3)_2 . HCl . CS_2]_2 . PtCl_4$, wird aus der salzs. Lösung der Base als lichtgelber amorpher Niederschlag gefällt; an der Luft wird es rasch dunkel, unter Verlust von Schwefelkohlenstoff und Uebergehen in *Dimethylphenylphosphoniumplatinchlorid*, $[C_6H_5P(CH_3)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$. Mit Salzsäuregas oder mit Jodmethyl liefert die Schwefelkohlenstoffverbindung neben freiem Schwefelkohlenstoff die entsprechenden Additionsproducte. Wasser zersetzt die Verbindung, rasch beim Erhitzen. Auch *p-Dimethyltolylphosphin* und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich mit solcher Heftigkeit, dafs mit Aether verdünnt werden mufs. Das Product stellt hellrothe, perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2 . CS_2$ dar, die im offenen Rohr bei 110°, im geschlossenen bei 116° schmelzen. Der Körper verhält sich dem vorigen analog. Das

Platindoppelsalz, $[C_6H_4(CH_3)P(CH_3)_2 . HCl . CS_2]_2 . PtCl_4$, ist haltbarer an der Luft als das der Phenylverbindung. Jodmethyl verdrängt den Schwefelkohlenstoff unter heftiger Reaction. Das Vereinigungsstreben von Schwefelkohlenstoff und *Dimethylxylylphosphin* ist schon sehr geschwächt. Die Zusammensetzung der entstehenden Verbindung ist $C_6H_3(CH_3)_2P(CH_3)_2 . CS_2$. Der Körper bildet hellrothe Blättchen, die im offenen Rohr bei 115°, im geschlossenen bei 121° schmelzen. Die Verbindung von *Diäthylphenylphosphin* mit Schwefelkohlenstoff, die nur sehr langsam sich bildet, konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Die anderen aromatischen Aethylphosphine liefern mit Schwefelkohlenstoff keine festen Verbindungen mehr, sondern färben sich damit nur noch roth.

A. Michaëlis und L. Gleichmann (1) erhielten durch Erhitzen von Jodalkylen, *Phosphenylchlorid* und Zink auf 120° die Zinkdoppelsalze von Jodiden *gemischter aromatischer Phosphoniumverbindungen*. Um die letzteren zu isoliren, wurden die Reactionsmassen mit Natronlauge zersetzt, sodann wurde mit Kohlensäure behandelt, eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die substituirten Phosphoniumjodide gingen dabei in fast reinem Zustande in Lösung. Als statt der Jodalkyle Benzylchlorid angewandt wurde, entstand ein Körper, der zu einer neuen Klasse von Verbindungen noch nicht völlig aufgeklärter Constitution gehört, welche vorläufig den Namen *Isophosphine* erhielten. — *Isobenzylphenylphosphin*. Beim Erwärmen von 2 Thln. Benzylchlorid und 1 Thl. Phosphenylchlorid mit Zink am Rückflufskühler tritt bald eine heftige Reaction ein und geht, wenn sie einmal eingeleitet ist, auch ohne weiteres Erwärmen von Statten. Es entweicht dabei reichlich Salzsäure. Nach Beendigung der Reaction wird das unverändert gebliebene Benzylchlorid von der festen Reactionsmasse abgegossen, diese mit Aether gemischt und der Rückstand mit Natronlauge behandelt. Sodann wird derselbe mit Wasser abgespült und in Alkohol gelöst. Diese Lösung wird

(1) Ber. 1882, 1961.

mit Wasser gefällt, der erhaltene weiſse flockige Niederschlag aus heiſser 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Da beim Erkalten die ganze Lösung zu einer Masse weiſser verfilzter Nadeln erstarrt, so müssen diese mit der Luftpumpe abgesaugt werden. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Verbindung liegt bei 169 bis 170°. Wird sie wieder in Toluol gelöst und mit Aether ausgefällt, so resultiren feine, lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. Die Analysen der Verbindung führen zu der Formel $C_{13}H_{13}P = C_6H_5PH(C_7H_7)$ eines secundären Benzylphenylphosphins oder zu $C_{25}H_{24}P_2 = 2\,C_{13}H_{13}P - CH_2$. Da die Verbindung den meisten Körpern gegenüber groſse Indifferenz zeigt, so ist die erstere der angeführten Formeln unwahrscheinlich. Die Substanz reagirt beispielsweise nicht mit den Jodalkylen, auch nicht beim Erhitzen mit denselben und Zinkoxyd im geschlossenen Rohre. Mit Essigsäureanhydrid liefert sie kein Acetylderivat, sondern nur ein unbeständiges Additionsproduct, welches beim Liegen an der Luft oder beim Erhitzen auf 60 bis 70° das Essigsäureanhydrid völlig abgiebt. Benzylchlorid löst die Verbindung, ohne sie, auch bei 15 stündigem Erhitzen auf 200°, zu verändern. Schwache Oxydationsmittel wirken auf den Körper sehr langsam ein, stärkere wie Kaliumdichromat und Schwefelsäure führen ihn in Benzoësäure und Phosphorsäure über. Wasserstoff in statu nascendi wirkt nicht ein; Natronkalk erzeugt in der Hitze Phosphorsäure, Benzol und Toluol. Chlor verändert die Substanz leicht, in einem Chlorstrome schmilzt dieselbe unter Erwärmung zu einer zähen, gelben Masse, die von Wasser nicht verändert wird, aber an Natronlauge alles Chlor abgiebt. Der dabei entstehende Körper ist farblos, indifferent, in Alkalien unlöslich und krystallisirt aus Essigsäure oder Alkohol in langen, matten, bei 154 bis 155° schmelzenden Nadeln. Den Analysen zu Folge ist seine Formel $C_{13}H_{13}PO$ oder $C_{25}H_{22}P_2O_2$. Mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid bildet er keine Doppelsalze. Die Verbindung zeigt in ihrem ganzen Verhalten groſse Uebereinstimmung mit dem von A. W. Hofmann (1)

(1) JB. f. 1872, 765.

durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Benzylchlorid und Zinkoxyd erhaltenen Dibenzylphosphin, $C_{14}H_{15}P$. — *Isobenzyltolylphosphin.* Ganz entsprechend wie mit Phenylphosphorchlorür und Zink reagirt Benzylchlorid mit Tolylphosphorchlorür und Zink. Das entstehende Phosphin stellt aus Alkohol, Essigsäure oder Toluol umkrystallisirt farblose, sehr leichte Nadeln vor, die bei 187° schmelzen und ebenso indifferent sind wie das Phenylderivat. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln $C_{14}H_{15}P$ oder $C_{27}H_{28}P_2 = 2C_{14}H_{15}P\text{-}CH_2$. Mit Chlor vereinigt sich dieser Körper viel schwieriger als die Phenylverbindung; Natronlauge scheidet aus dem entstehenden Producte ein Oxyd ab. Michaëlis und Gleichmann halten die beschriebenen Benzylverbindungen für Condensationsproducte von Phosphinen. Die Bestimmung der Dampfdichte der Körper mufste unterbleiben, da diese nicht völlig unzersetzt flüchtig sind. Das Isobenzyltolylphosphin scheint mit Hofmann's Dibenzylphosphin isomer zu sein.

Dieselben (1) haben *Di-* und *Triphenylphosphin* und Derivate derselben dargestellt. — Diphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PH$, entsteht neben *Diphenylphosphinsäure* beim Zersetzen von Diphenylphosphorchlorid, $(C_6H_5)_2PCl$, mit Wasser oder verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung: $2(C_6H_5)_2PCl + 2H_2O = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO(OH) + 2HCl$. Die zunächst entstehende *diphenylphosphorige (phosdiphenylige) Säure*, $(C_6H_5)_2P(OH)$, zerfällt nämlich bei ihrer Bildung sofort, und zwar in der Kälte in analoger Weise wie die phosphenylige (phenylphosphorige) Säure, $C_6H_5PO_2H_2$, erst bei höherer Temperatur (200°), nach der Gleichung: $2(C_6H_5)_2P(OH) = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO(OH)$. Zur Darstellung des Diphenylphosphins liefsen Michaëlis und Gleichmann Diphenylphosphorchlorid in einer Wasserstoffatmosphäre zu verdünnter Natronlauge tropfen, erwärmten zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade, isolirten das ausgeschiedene Oel und destillirten es nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome. Der Procefs

(1) Ber. 1882, 801.

verläuft glatt. Das Diphenylphosphin ist eine farblose, stark und unangenehm riechende, gegen 280° siedende Flüssigkeit von schwach basischen Eigenschaften. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure. Wasser scheidet es aus diesen Lösungen wieder aus. Es oxydirt sich allmählich an der Luft, schnell beim Erhitzen mit Salpetersäure; im letzteren Falle entsteht Diphenylphosphinsäure. Das Diphenylphosphin absorbirt begierig Chlor, das Reactionsproduct liefert mit Wasser reine *Diphenylphosphinsäure*. — Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, entsteht ganz glatt, wenn eine Lösung von *Phosphenylchlorid* und Brombenzol in 3 bis 4 Vol. wasserfreien Aethers mit dünnen Natriumscheiben 6 bis 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt, nach der Gleichung : $C_6H_5PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = (C_6H_5)_3P + 2NaCl + 2NaBr$. Nachdem man zur Unterstützung der Reaction zuletzt noch gelinde erwärmt hat, wird die Aetherlösung abgegossen, der Rückstand wiederholt mit Aether extrahirt und die gesammte ätherische Lösung verdampft. Die hinterbleibende Krystallmasse wird abgepreſst und aus Aether umkrystallisirt. Das so sich ergebende reine Triphenylphosphin ist sehr krystallisationsfähig. In Wasser ist es unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Es ist fast geruchlos und schmilzt bei 75 bis 76°. In einem indifferenten Gasstrome destillirt der Körper über 360° unzersetzt. Bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt er mit ruſsender Flamme. Beim Schmelzen an der Luft oder in Sauerstoff bleibt er unoxydirt. Das Triphenylphosphin ist in rauchender Salzsäure unlöslich, dagegen beim Erwärmen löslich in Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,56. Beim Erkalten krystallisirt *Triphenylphosphoniumjodid*, $(C_6H_5)_3PHJ$, in weiſsen Blättchen aus. Wasser zerlegt diese Verbindung in die Componenten. *Triphenylphosphoniumhydroxyd*, $(C_6H_5)_3P(OH)_2$, wird gewonnen, wenn die durch Behandeln von Triphenylphosphin mit Chlor erhaltene dicke gelbe Flüssigkeit mit Wasser und verdünnter Natronlauge behandelt wird. Aus der entstehenden weiſsen harten Masse wird durch Umkrystallisiren

aus Alkohol reines Triphenylphosphoniumhydroxyd in langen dünnen, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 148° erhalten, die von concentrirter Salzsäure und Jodwasserstoffsäure nicht gelöst oder verändert werden. Beim Erhitzen auf 100° verliert die Substanz Wasser, aber nur $^2/_3$ der für die Bildung von Triphenylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_3PO$, berechneten Menge. Werden Schwefel (1 Mol.) und Triphenylphosphin (1 Mol.) zusammen in Schwefelkohlenstoff gelöst und wird das beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Product aus Alkohol umkrystallisirt, so wird *Triphenylphosphinsulfid*, $(C_6H_5)_3PS$, in langen glänzenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 151° gewonnen. *Triphenylmethylphosphoniumjodid*, $(C_6H_5)_3PCH_3J$, entsteht unter heftiger Reaction aus Triphenylphosphin und Jodmethyl und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ausfällen aus alkoholischer Lösung mit Aether in reinem Zustande erhalten. Die glasglänzenden Blättchen der Verbindung schmelzen bei 165 bis 166°. Mit Jodäthyl liefert das Triphenylphosphin eine ähnliche Verbindung, aber erst beim Erwärmen. 1 Mol. Aethylenbromid addirt sich zu 2 Mol. Triphenylphosphin, wenn das Phosphin im Bromide aufgelöst wird. Beim Verdunsten des überschüssigen Bromides hinterbleibt ein über 300° schmelzendes farbloses, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Krystallpulver, das *Aethylenhexaphenyldiphosphoniumbromid*, $C_2H_4P_2(C_6H_5)_6Br_2$. In analoger Weise entsteht das *Methylenhexaphenylphosphoniumjodid*, $CH_2P_2(C_6H_5)_6J_2$. Es stellt kleine, bei 190° gelb werdende und bei 230 bis 231° unter Schwärzung schmelzende Nädelchen dar. Mit Quecksilberchlorid bildet das Triphenylphosphin in alkoholischer Lösung eine weiße Blättchen darstellende Doppelverbindung.

Nach A. Michaëlis und A. Reese (1) entsteht *Tri-*

(1) Ber. 1882, 1610.

phenylphosphin auch (1) beim Stehenlassen eines Gemisches von 1 Mol. Phosphorchlorür, 3 Mol. Brombenzol und 3 bis 4 Vol. Aether mit dünnen Natriumscheiben. Nach kurzer Zeit wird die Reaction heftig, sie mufs dann durch Einstellen des Gefäfses in kaltes Wasser gemäfsigt werden. Nach etwa zwölfstündigem Stehenlassen wird einige Zeit lang erwärmt, sodann die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen und die filtrirte Lösung aus dem Wasserbade abdestillirt. Die hinterbleibende dicke Flüssigkeit erstarrt mit der Zeit fast vollständig. Der erhaltene feste Körper ist Triphenylphosphin, er wird abgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist eine ziemlich hohe.

Nach L. Gleichmann (2) verbindet sich das *Dimethylphenylphosphin* direct mit Aethylenbromid und ebenso, wenn auch schwieriger, das *Diäthylphenylphosphin*. Im ersteren Falle erstarrt das Gemisch allmählich in der Kälte, sofort beim Erwärmen zu einem Krystallkuchen. Der entstandene Körper hatte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung : $PC_6H_5(CH_3)_2 . C_2H_4Br_2$ *(Bromäthyldimethylphenylphosphoniumbromid)*. Die Verbindung stellt farblose Tafeln dar, die bei 173° schmelzen und in heifsem Alkohol sowie in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich sind. Aus der Lösung in Alkohol fällt Aether den Körper in dünnen Blättchen aus. Salpeters. Silber fällt aus einer Lösung desselben die Hälfte, Silberoxyd sämmtliches Brom aus. Mit Platinchlorid liefert der Körper ein in Wasser ziemlich leicht lösliches krystallinisches gelbrothes *Platindoppelsalz*, $[C_6H_5P(CH_3)_2 . C_2H_4Br_2]_2 . PtCl_4$, mit *Brom* eine gelbrothe krystallinische Verbindung $C_6H_5P(CH_3)_2 . C_2H_4Br_2 . 2\,Br_2$, die beim Erwärmen alles Brom wieder verliert. — *Aethylentetramethyldiphenylphosphoniumbromid*, $C_2H_4[C_6H_5P(CH_3)_2]_2Br_2$, wird als krystallinisches, über 300° schmelzendes Pulver leicht erhalten, wenn Dimethylphenylphosphin einer concentrirten alkoholischen Lösung von Bromäthyl-

(1) Vgl. Michaëlis und Gleichmann in der vorigen Abhandlung. — (2) Ber. 1882, 198.

dimethylphenylphosphoniumbromid zugesetzt wird. 100 Thle. Alkohol von 21° lösen nur 2 Thle. der Verbindung. Durch salpeters. Silber wird alles Brom ausgefällt. Das tiefrothe Platindoppelsalz ist in Wasser fast unlöslich. — Bei Einwirkung von Bromdämpfen auf gelöstes *Diphosphoniumbromid* entsteht ein rothes Additionsproduct von 1 Mol. Diphosphoniumbromid mit 5 Mol. Brom. Eisessig löst es in der Hitze unter Abspaltung von Brom; beim Erkalten krystallisiren schöne gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $[C_6H_5P(CH_3)_2]_2C_2H_4Br_2 . 2 Br_2$ aus, die bei 171° schmelzen, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, aber beim Erwärmen alles Brom verlieren. Dieselbe Verbindung entsteht aus dem rothen Additionsproducte mit 5 Mol. Brom beim Liegen an der Luft. Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 200° verändert sie nicht.

A. Michaëlis und Cl. Paneck (1) berichten ausführlicher (2) über die Darstellung von Homologen des Phosphenylchlorids ($C_6H_5PCl_2$) durch Erhitzen von *Phosphortrichlorid* mit *aromatischen Kohlenwasserstoffen* und Chloraluminium. — *Tolylphosphorverbindungen* : Das nach der a. a. O. angegebenen Vorschrift erhaltene Tolylphosphorchlorür siedet bei 245° (3) und schmilzt (nicht bei +20° (4) sondern) bei +25°. Es erwies sich als identisch mit einem von Denselben durch 48 stündiges Erhitzen auf 220 bis 230° von Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohre mit dem bei 235° schmelzenden *Quecksilberditolyl* (5) erhaltenen Tolylphosphorchlorür, welches nach wiederholter Fractionirung bei 245° (uncorrigirt) unzersetzt kochte und beim Abkühlen völlig erstarrte. Beide Producte wurden nach der Spaltung der aus ihnen dargestellten Tolylphosphinsäure durch Brom (siehe unten) als *p-Tolylphosphorchlorür*, $CH_{3[1]}C_6H_4(PCl_2)_{[4]}$, erkannt. Damit ist auch der Beweis erbracht, daſs das bei 235° schmelzende Quecksilberditolyl in

(1) Ann. Chem. 212, 203. — (2) JB. f. 1879, 778; f. 1880, 943. — (3) Nicht 104°, wie JB. f. 1880, 943 irrthümlicherweise steht. — (4) Wie in der dort citirten Originalabhandlung angegeben wurde. — (5) JB. f. 1878, 871.

der That das p-Derivat ist. Das p-Tolylphosphorchlorür raucht schwach an der Luft, ist in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und verhält sich dem Phenylphosphorchlorür (Phosphenylchlorid) in jeder Beziehung ähnlich. Mit Wasser und mit Alkohol setzt sich das p-Tolylphosphorchlorür heftig nach den Gleichungen : $CH_3C_6H_4PCl_2 + 2H_2O = CH_3C_6H_4PO_2H_2 + 2HCl$ und $CH_3C_6H_4PCl_2 + 2C_2H_5OH = CH_3C_6H_4PO_2H_2 + 2C_2H_5Cl$ um. Die dabei entstehende *p-tolylphosphinige Säure* (1) ($CH_3C_6H_4PO_2H_2$) löst sich schwer in Wasser, scheidet sich daher als rasch erstarrendes Oel ab. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol charakteristische, perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 104°. — *o-Tolylphosphorchlorür*, $CH_{3[1]}C_6H_4(PCl_2)_{[2]}$, wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorür bei 180 bis 190° auf das in Tafeln vom Schmelzpunkt 107° krystallisirende *o-Quecksilberditolyl* (2) erhalten. Das mehrmals destillirte o-Tolylphosphorchlorür ist eine farblose, bei — 20° nicht erstarrende und bei 244° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit, deren anderweitige Eigenschaften völlig denen des p-Derivates entsprechen. Die durch Zersetzung des o-Derivates mit Wasser gebildete *o-tolylphosphinige Säure* erstarrt nicht. — Tolylphosphortetrachloride entstehen beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über die beiden Tolylphosphorchlorüre, wobei starke Erhitzung erfolgt. Wird dabei nicht genügend gekühlt oder wird Ueberschuſs von Chlor angewandt, so treten Spaltungen in Phosphorchlorür und gechlortes Toluol ein. Das *p-Tolylphosphortetrachlorid*, $CH_{3[1]}C_6H_4(PCl_4)_{[4]}$, ist in rohem Zustande eine harte hellgelbe, dem Phosphorpentachlorid nicht unähnliche Masse, die aus trockenem Benzol, worin sie leicht löslich ist, in zugespitzten Säulchen vom Schmelzpunkt 42° krystallisirt. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zerflieſst an feuchter Luft, wobei sich *p-Tolylphosphoroxychlorid* bildet. Beim Zusammenbringen des Tetrachlorids mit Wasser entsteht ebenfalls zuerst das Oxychlorid, welches aber bald in *p-Tolylphosphinsäure*, C_7H_7PO

(1) JB. f. 1879, 778; f. 1880, 943; dort *tolylphosphorige Säure* benannt. — (2) JB. f. 1878, 871.

$(OH)_2$, übergeht. Mit trockener schwefliger Säure zerfliefst das Tetrachlorid ebenfalls, unter Bildung von *Thionylchlorid* und Tolylphosphoroxychlorid. Das p-Tolylphosphortetrachlorid wird beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck theilweise zersetzt; es entstehen freies Chlor und Tolylphosphorchlorür. Die beim Erhitzen des Tetrachlorids in geschlossenen Röhren auf 200° entstehenden Producte wurden bereits früher (1) untersucht. — Mit Brom addirt sich das p-Tolylphosphorchlorür unter Erwärmung und Erstarren zu einer fleischrothen festen Masse, die mit überschüssigem Brom unter Zischen in ein gebromtes Toluol und Phosphorhalogenür zerfällt. — Das *o-Tolylphosphortetrachlorid*, $CH_{3[1]}C_6H_4(PCl_4)_{[2]}$, ist fest, gelb und reagirt wie das p-Derivat. — *p-Tolylphosphoroxychlorid*, $CH_{3[1]}C_6H_4(POCl_2)_{[4]}$, wird am besten durch die schon oben erwähnte Einwirkung von trockener schwefliger Säure auf p-Tolylphosphortetrachlorid dargestellt. Es entsteht dabei unter Erwärmung ein gelbes dickflüssiges Gemenge von Thionylchlorid ($SOCl_2$) und dem Oxychlorid, welche durch zweimalige Destillation leicht von einander getrennt werden können. Das p-Tolylphosphoroxychlorid bildet eine fast farblose dicke, bei 284 bis 285° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit, die mit Wasser in p-Tolylphosphinsäure und Salzsäure zerfällt. — Die beschriebenen Tolylphosphordi- und -tetrachloride liefern bei der Umsetzung mit Wasser Säuren, von denen die einen der phosphorigen Säure, die anderen der Orthophosphorsäure entsprechen. Diese Säuren zeigen gröfsere Verschiedenheiten zwischen den Ortho- und Paraverbindungen als die Chloride, aus denen sie hervorgegangen sind. *p-Tolylphosphinige Säure*, $CH_3C_6H_4PO_2H_2$, entspricht der phosphorigen Säure. Beim Kochen mit Salpetersäure wird sie unter theilweiser Nitrirung zu p-Tolylphosphinsäure oxydirt. Durch Hitze zerfällt sie, ganz analog der phosphorigen Säure, in den substituirten Phosphorwasserstoff, p-Tolylphosphin und p-Tolylphosphinsäure. Die p-tolylphosphinige Säure ist eine einbasische Säure. Folgende Salze derselben wurden dargestellt. Das

(1) JB. f. 1879, 778; f. 1880, 943.

Kaliumsalz, $C_7H_7PO_2HK$, krystallisirt aus Alkohol in feinen perlmutterglänzenden Nadeln, die an der Luft leicht zerfließsen. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus Wasser in weifsen seideglänzenden Blättchen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_7PO_2H)_2Ba . H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in weifsen Blättchen. Das *Bleisalz* (wasserfrei) bildet einen krystallinischen Niederschlag oder perlmutterglänzende Schuppen. Das *Kupfersalz* (+ $4 H_2O$) bildet glänzende bläuliche Blättchen. *p-Tolylphosphinigsäure-Aethyläther*, $CH_3 C_6H_4P(OC_2H_5)_2$, entsteht leicht durch Einwirkung von p-Tolylphosphorchlorür auf trockenes Natriumäthylat. Um die sonst im Anfange heftige Reaction zu mäfsigen, übergiefst man das Alkoholat zuvor mit trockenem Aether. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man zuletzt einige Zeit im Wasserbade. Der p-Tolylphosphinigsäure-Aethyläther ist eine dicke, bei 280° siedende Flüssigkeit, welche Wasser in p-tolylphosphinige Säure und Alkohol zersetzt. Er besitzt einen stark haftenden unangenehmen Geruch. Da die p-tolylphosphinige Säure in wässeriger Lösung mit Chlor nicht die von Michaëlis und Lange (1) erhaltene Trichlortolylphosphinsäure, $C_7H_4Cl_3PO_3H_2$, liefert, so ist das *p-Tolylphosphorchlorür* mit dem aus Toluol und Phosphorchlorür in der Glühhitze entstehenden Tolylphosphorchlorür (1) nur isomer. — Die *o-tolylphosphinige Säure*, $CH_{3[1]} C_6H_4(PO_2H_2)_{[2]}$, (vgl. oben) wurde nicht krystallinisch, sondern nur als Oel erhalten. Ihre *Salze* sind von denen der p-Säure sehr verschieden. Das *Bleisalz* konnte nicht krystallinisch erhalten werden, sondern nur als flockiger Niederschlag. Das *Kupfersalz* ist schwach blau, ebenfalls amorph. Das *Baryumsalz* und das *Calciumsalz*, $(C_7H_7PO_2H)_2Ca . H_2O$, wurden aus alkoholischer Lösung in Nadeln resp. schön glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen erhalten. — Die *p-Tolylphosphinsäure*, $CH_{3[1]}C_6H_4(PO(OH)_2)_{[4]}$, entsteht, wie schon erwähnt wurde, bei der Zersetzung des p-Tolylphosphortetrachlorids mit Wasser aus dem zunächst gebildeten p-Tolylphosphoroxychlorid,

(1) JB. f. 1875, 760.

s allmählich in der Kälte, schneller beim Kochen in die übergeht. Enthält das Tetrachlorid freies Chlor oder s zu rasch in das Wasser eingetragen, so wird es theil-unter Bildung von gechlortem Toluol zersetzt. Aus dem ingedampften Filtrat krystallisirt die p-Tolylphosphinsäure igen verfilzten, bei 189° schmelzenden, feinen Nadeln, rch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. Auch Zersetzen des *p-Tolylphosphorchlorobromids* mit Wasser t die p-Tolylphosphinsäure. Sie bildet sich ferner als product bei der Bereitung des p-Tolylphosphins aus phosphiniger Säure (siehe unten). Die p-Tolylphosphin-st eine starke zweibasische Säure, die aber drei Reihen lzen bildet : übersaure, saure und neutrale. Die freie erzeugt mit einer Lösung von salpeters. Silber einen krystallinischen Niederschlag, ein Gemenge von *saurem lzs*, $C_7H_7PO_3HAg$, mit etwas neutralem. Chlorwasser romwasser zersetzen die Säure, letzteres in der Kälte n *p-Monobromtoluol* und Phosphorsäure. Beim Glühen atonkalk bildet die Säure Toluol und Phosphorsäure, beim Schmelzen mit Aetzkali. *Uebers. p-tolylphosphins.* s, $CH_3C_6H_4POOHOK.CH_3C_6H_4PO(OH)_2$, entsteht beim zen einer wässerigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes ner Lösung der freien Säure. Der in der Kälte ent-ne Niederschlag löst sich beim Kochen auf; beim Er-krystallisirt das übers. Kaliumsalz in glänzenden farb-Nadeln aus. Die Bildung dieses Salzes ist für die lphosphinsäure charakteristisch. Das Salz ist in viel Wasser löslich, in Alkohol nicht. *Saures p-tolylphos-Baryum*, $[C_7H_7PO(OH)O]_2Ba$, fällt sofort als glänzender linischer, in Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht lös-Niederschlag aus, wenn eine wässerige Lösung des neu-Kaliumsalzes mit Chlorbaryum versetzt wird. Um mit-s neutrales Salz zu entfernen, wurde der Niederschlag m Abfiltriren 2 Tage lang mit Essigsäure digerirt. Auf e Weise wurde das *Calciumsalz* bereitet, doch konnte nicht ganz frei von neutralem Salze erhalten werden.

Neutrales p-tolylphosphins. Silber, $C_7H_7PO(OAg)_2$, entsteht beim Versetzen der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit salpeters. Silber als weifser käsiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der in Salpetersäure sich löst. Bei der Oxydation der p-Tolylphosphinsäure mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung entsteht, wie schon früher mitgetheilt wurde, die *Benzophosphinsäure* (1), $(COOH)C_6H_4PO(OH)_2$. — Die *o-Tolylphosphinsäure*, $C_7H_7PO(OH)_2$, krystallisirt in kleinen körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 141°, sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Das *neutrale Silbersalz*, $C_7H_7 PO(OAg)_2$, wurde in analoger Weise wie das Salz der p-Säure als weifser flockiger Niederschlag erhalten. — *p-Tolylphosphin*, $CH_{3[1]}C_6H_4PH_{2[4]}$, liefs sich in folgender Weise bereiten. 100 g p-Tolylphosphorchlorür wurden mit Wasser zersetzt, die ausgeschiedene p-tolylphosphinige *(tolylphosphorige)* (2) Säure in Alkohol gelöst und diese Lösung im Kohlensäurestrom destillirt. Erst bei 180° wurde die Reaction lebhaft und die gröfste Menge des p-Tolylphosphins ging über. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung : $3C_7H_7PO_2H_2 = 2C_7H_7PO_3H_2 + C_7H_7PH_2$. Das Destillat enthält Wasser und ein obenauf schwimmendes Gemisch von Toluol und p-Tolylphosphin. Durch fractionirte Destillation der getrockneten oberen Schicht im Kohlensäurestrom wird das p-Tolylphosphin als eine farblose, furchtbar riechende, bei 178° (uncorrigirt) siedende, bei — 7° krystallinisch erstarrende und bei + 4° schmelzende Flüssigkeit gewonnen. An der Luft oxydirt es sich unter starkem Erhitzen zu p-tolylphosphiniger Säure, mit Salpetersäure entzündet es sich. Es ist in concentrirter Salzsäure unlöslich, doch bildet das Gemisch beider mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, wohl das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_7PH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure verbindet sich das p-Tolylphosphin zu *p-Tolylphosphoniumjodid*, $C_7H_7PH_3J$. Auch wässerige Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7 erzeugt diesen Körper. Derselbe ist ein gelbes, in Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7

(1) JB. f. 1881, 892. — (2) JB. f. 1879, 778; f. 1880, 943.

unlösliches, in ganz concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure in gelinder Wärme lösliches Pulver. Es krystallisirt aus dieser Lösung beim Abkühlen derselben in breiten glänzenden weifsen Nadeln. Beim Erhitzen in einem mit Kohlensäure gefüllten geschlossenen Rohre sublimirt die Verbindung bei etwa 340° in Würfeln, ähnlich denen des Phosphoniumjodids. An der Luft zerfliefst das p-Tolylphosphoniumjodid sehr leicht, indem es begierig Wasser anzieht und sich damit in Jodwasserstoff und p-Tolylphosphin spaltet. — *Xylylphosphorverbindungen* : In gleicher Weise wie das p-Tolylphosphorchlorür wurde mit Hülfe von Chloraluminium aus einem bei 137 bis 140° siedenden *Steinkohlentheer-Xylol* (Gemisch von m- und p-Xylol) *Xylylphosphorchlorür*, $C_8H_9PCl_2$ (1), erhalten. Es ist in der bei 260 bis 290° siedenden Fraction enthalten, welche durch Kohlenwasserstoffe stark verunreinigt ist, aber deutlich die Eigenschaften eines aromatischen Phosphorchlorürs zeigt. Mit Wasser lieferte das Destillat unter heftiger Reaction Salzsäure und ein Oel, die *xylylphosphinige Säure*, $C_8H_9PO_2H_2$ (1). Das Chlorür addirt Chlor unter Bildung eines gelben Krystallbreis, der *Xylylphosphortetrachlorid* enthält. Das Xylylphosphorchlorür ist eine hellgelbe, bei —18° nicht erstarrende und anscheinend bei 270° siedende Flüssigkeit. Frei von Kohlenwasserstoffen konnte die Verbindung nicht erhalten werden. — Die xylylphosphinige Säure krystallisirt aus Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure; anhaftender Kohlenwasserstoff wird leicht durch Aether entfernt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren des hinterbleibenden weifsen Pulvers aus Alkohol bildet die Säure farblose flache, zwischen 97 und 98° schmelzende Nadeln. — Um *Xylylphosphinsäure*, $C_8H_9PO(OH)_2$, zu erhalten, wird das rohe Xylylphosphortetrachlorid mit Wasser zersetzt, wobei zuletzt einige Zeit lang gekocht wird. Die von ungelöstem gechlortem Kohlenwasserstoff abfiltrirte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. Die resultirenden weifsen verfilzten Nadeln der Säure schmelzen bei 186 bis 187° und lösen sich sehr leicht in Wasser, leicht in

(1) JB. f. 1880, 944.

Alkohol und Aether. — *Cymylphosphorverbindungen* : Das *Cymylphosphorchlorür* entsteht schwieriger als die p-Tolylverbindung nach der Chloraluminiummethode. Das zweimal destillirte Rohproduct siedete bei etwa 300° und erstarrte in der Kälte nicht. Es war anscheinend durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Chlor nahm das Product unter Erwärmen auf, wobei eine breiförmige, mit Krystallen durchsetzte Masse erhalten wurde, die sich mit Wasser unter Zischen zersetzte. Die dabei entstandene *Cymylphosphinsäure* krystallisirte wegen ihrer starken Verunreinigung nur schwierig. Die Krystalle lösten sich leicht in wässerigem Ammoniak und in einer Lösung von kohlens. Natrium, während beigemengtes Oel zurückblieb.

A. Michaëlis und C. Schulte (1) berichten weiter (2) über *Arsenobenzol* und *Arsenonaphtalin*, ferner über *Phenylkakodyl.* Das Arsenobenzol kann auch durch Reduction von *Monophenylarsinsäure* mit phosphoriger Säure bereitet werden. Es ist dabei mehrstündiges Erhitzen auf 180° erforderlich. Die Reaction verläuft nach der Gleichung : $2\,C_6H_5AsO_2 - 2\,O_2 = C_6H_5As{=}AsC_6H_5$ analog der Bildung des Azobenzols aus Nitrobenzol; die Formel $C_6H_5AsO_2$ bedeutet das Anhydrid der Monophenylarsinsäure. Das Arsenobenzol weicht jedoch in seinen chemischen Eigenschaften völlig vom Azobenzol ab und verhält sich vielfach dem Arsenmetall analog. Mit den Halogenen verbindet es sich, wie schon früher angegeben, direct. Oxydationsmittel führen es wieder in Monophenylarsinsäure über. Durch Erhitzen mit Schwefel (2 Atome) wird das Arsenobenzol (1 Mol.) in *Phenylarsenmonosulfid* (3), C_6H_5AsS, übergeführt, das in Benzol leicht löslich ist und daraus in weifsen Nadeln krystallisirt. Wird Arsenobenzol mit einer gröfseren Menge Schwefel zusammengeschmolzen, so entstehen *Phenylsulfid* und Schwefelarsen nach der Gleichung : $C_6H_5As{=}AsC_6H_5 + S_4 = As_2S_3 + (C_6H_5)_2S$. Beim Erhitzen von Arsenobenzol (1 Mol.) mit Schwefel (2 Atome) und einer frisch bereiteten Schwefel-

(1) Ber. 1882, 1952. — (2) JB. f. 1881, 897. — (3) Vgl. die nachfolgende Abhandlung von C. Schulte.

ammoniumlösung im geschlossenen Rohre wird ein Theil des Arsenobenzols in Sulfid und zwar in *Phenylarsensesquisulfid*, $(C_6H_5)_2As_2S_3$ (1), übergeführt. Wird Arsenobenzol mit Quecksilberdiäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt, so entsteht neben Quecksilber *Diäthylphenylarsin*, $C_6H_5As(C_2H_5)_2$. Zu *Phenylarsin*, $C_6H_5AsH_2$, konnte das Arsenobenzol seither nicht reducirt werden. Schwefelammonium wirkt in wässeriger Lösung auch bei 180° nicht ein, beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium wird das Arsenobenzol völlig zersetzt, es entstehen Benzol, Schwefelarsen und Arsen nach der Gleichung : $3(C_6H_5)_2As_2 + 3H_2S = 6C_6H_6 + As_2S_3 + 4As$. Auch Jodwasserstoff erzeugt kein Phenylarsin, indem in der Kälte keine Reaction, beim Erhitzen völlige Zersetzung in Benzol, Arsenjodür und Arsen, nach der Gleichung : $3(C_6H_5)_2As_2 + 6HJ = 6C_6H_6 + 2AsJ_3 + As_4$ eintritt. Der Versuch wurde in der Weise angestellt, daſs Arsenobenzol mit, durch wenige Tropfen Wasser befeuchtetem, Jodphosphor in geschlossenem Rohre vier Stunden auf 100° erhitzt wurde. *Jodarsenobenzol*, $(C_6H_5)_2As_2J_2$ (2), bildet gelbrothe Nadeln, es liefert beim Aufbewahren unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser einen öligen und einen festen nadelförmigen Körper; ersterer ist *Phenylarsenjodür* (2), $C_6H_5AsJ_2$, letzterer Phenylarsinsäure, $C_6H_5AsO_3H_2$. Durch Hitze wird das Jodarsenobenzol in Arsenjodür, Triphenylarsin und Arsen zerlegt, nach der Gleichung : $3(C_6H_5)_2As_2J_2 = 2(C_6H_5)_3As + 2AsJ_3 + As_2$. — *Arsenonaphtalin*, $(C_{10}H_7)_2As_2$, entsteht in analoger Weise aus *Naphtylarsenoxyd* wie Arsenobenzol aus Phenylarsenoxyd. Das Naphtylarsenoxyd, $C_{10}H_7AsO$, wird aus dem *Naphtylarsenchlorid*, $C_{10}H_7AsCl_2$, (welches ein bei 63° schmelzendes, weiſses, krystallinisches, in Alkohol, Benzol u. s. w. leicht, in Wasser nicht lösliches Pulver bildet und durch Wasser auch beim Erhitzen nicht zersetzt wird) durch Einwirkung von Alkalien und kohlens. Alkalien erhalten. Es bildet ein weiſses, bei 245° schmelzendes,

(1) Vgl. die nachfolgende Abhandlung von C. Schulte. — (2) JB. f. 1881, 897.

in Wasser, Benzol und Aether unlösliches, auch in siedendem Alkohol schwer lösliches Pulver. Dasselbe liefert bei der trocknen Destillation nicht *Trinaphtylarsin*, sondern Naphtalin, Arsen und Kohle. Um das Arsenonaphtalin zu gewinnen, wird das Naphtylarsenoxyd in alkoholischer Lösung mit fester phosphoriger Säure gekocht. Die Flüssigkeit trübt sich bald und wird später tiefgelb. Beim Erkalten scheidet sich dann das Arsenonaphtalin in gelben Nadeln aus, die mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden können, bei 221° schmelzen, in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer, in Wasser und Aether nicht löslich sind. Der Körper verbindet sich mit Chlor direct zu Naphtylarsenchlorür, mit Schwefel zu *Naphtylarsensulfid*. Durch Salpetersäure wird es zu *Naphtylarsinsäure* oxydirt. Bei der trocknen Destillation liefert es Naphtalin, Arsen und viel Kohle. — Ein *Phenylkakodyl*, $(C_6H_5)_4As_2$, zu welchem in der Phosphor- und in der Stickstoffreihe noch kein Analogon bekannt ist, entsteht durch Reduction des *Diphenylarsenoxyds*, $(C_6H_5)_4As_2O$, in alkoholischer Lösung mit überschüssiger phosphoriger Säure in der Siedhitze. Es scheidet sich dann das Phenylkakodyl als farbloses Oel, das in einigen Stunden krystallinisch erstarrt, bisweilen auch direct in fester Form ab. Man giefst den Alkohol vom Kakodyl ab, wäscht diefs wiederholt mit kleinen Mengen Aether und trocknet es im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbade. Dasselbe stellt eine weifse krystallinische, etwas in Alkohol, weniger in Aether lösliche, bei 135° schmelzende, an der Luft nach der Gleichung : $(C_6H_5)_4As_2 + 3\,O = (C_6H_5)_4As_2O_3$ sich schnell zu *Diphenylarsinsäureanhydrid* oxydirende Masse dar. Es liefert mit Chlor *Diphenylarsentrichlorid*, $(C_6H_5)_2AsCl_3$, bei der trocknen Destillation, nach der Gleichung : $3\,(C_6H_5)_4As_2 = 4\,(C_6H_5)_3As + As_2$, Arsen und *Triphenylarsin*.

C. Schulte (1) studirte die in vorstehender Abhandlung erwähnten *Phenylarsensulfide* näher. *Monophenylarsenoxyd* und *Monophenylarsenchlorür* geben beide beim Behandeln mit Schwe-

(1) Ber. 1882, 1955.

felwasserstoffgas *Phenylarsenmonosulfid*, C_6H_5AsS. Um diefs in reinem Zustande zu erhalten, mufs das rohe Reactionsproduct aufser mit Alkohol noch mit warmem Ammoniak ausgewaschen werden, da auch etwas Schwefelarsen entsteht. Nach Entfernung des ihm anhaftenden Ammoniaks durch abermaliges Waschen mit Alkohol wird der Niederschlag bei niederer Temperatur getrocknet und mit kochendem Benzol extrahirt. Aus diesem krystallisirt das Monosulfid beim Erkalten sofort in feinen weifsen, bei 152° schmelzenden Nadeln heraus. Wurde statt vom Phenylarsenoxyd vom Chlorür ausgegangen, so filtrirt die Benzollösung leicht trübe und das Sulfid scheidet sich nicht sogleich aus. Zusatz von Alkohol beschleunigt in diesem Falle die Ausscheidung. Monophenylarsensulfid ist in kaltem Benzol, Alkohol und Aether schwer, in heifsem Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Salzsäure greift es nicht an, Salpetersäure führt es unter Abscheidung von Schwefel in Phenylarsinsäure über. Es löst sich wenig in Ammoniak, Einfach-Schwefelammonium oder Ammoniumsulfhydrat, leichter in heifser Natronlauge, aus der es durch Salzsäure wieder gefällt wird, leicht und unter Schwefelwasserstoffentbindung in Polysulfid enthaltendem Schwefelammonium, wobei Dinatriumphenylsulfarseniat entsteht. Aus letzterer Lösung fällen Säuren Phenylarsensesquisulfid. Das Phenylarsenmonosulfid liefert bei der trocknen Destillation im Kohlensäurestrom Schwefelarsen und Triphenylarsin, beim Erhitzen mit Quecksilberdiäthyl auf 120° neben Schwefelquecksilber *Monophenyldiäthylarsin*, $C_6H_5As(C_2H_5)_2$. — *Phenylarsensesquisulfid*, $(C_6H_5)_2As_2S_3$, wird, wenn *Monophenylarsinsäure* in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und die klare Flüssigkeit darauf mit Salzsäure versetzt wird, als harzige gelbe Masse ausgefällt. Man wäscht mit Alkohol und krystallisirt zweimal aus warmem Benzol um. Die freie Phenylarsinsäure liefert erst bei langem Einleiten von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefel und Sesquisulfid, dessen Menge sich nur langsam vermehrt. Das Phenylarsensesquisulfid krystallisirt aus Benzol, worin es sehr viel leichter löslich ist als das Monosulfid, in kleinen schwach

gelben Säulen. Aus Eisessig, worin es in der Hitze leicht löslich ist, krystallisirt es bei langsamem Erkalten in langen, dünnen Blättchen. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht, in kochendem Eisessig etwas schwerer, in heifsem Alkohol und Aether schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 130°; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Salpetersäure oxydirt es unter Schwefelabscheidung zu Phenylarsinsäure; Salzsäure läfst es unverändert. In Ammoniak löst es sich fast nicht, in Natronlauge leichter, in Mehrfach-Schwefelnatrium sehr leicht. Die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ammoniakalische Phenylarsinsäurelösung resultirende Flüssigkeit enthält ein Salz eines *Phenylarsendisulfids*, $C_6H_5AsS_2$, nicht aber ein Salz des Sesquisulfids, denn beim Auflösen des Sesquisulfids in Mehrfach-Schwefelnatrium, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, entsteht *Dinatriumphenylsulfarseniat*, $C_6H_5AsS(SNa)_2$. Schwefelwasserstoff wirkt demnach auf Phenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung gemäfs der Gleichung: $C_6H_5AsO(ONH_4)_2 + 3\,H_2S = C_6H_5AsS(SNH_4)_2 + 3\,H_2O$ ein. Auf Zusatz von Salzsäure erfolgt dann die Umsetzung: $2\,C_6H_5AsS(SNH_4)_2 + 4\,HCl = (C_6H_5)_2As_2S_3 + 4\,NH_4Cl + 2\,H_2S + S$. Das Dinatriumphenylsulfarseniat enthält in krystallisirtem Zustande 6 Mol. Wasser. Beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine nicht krystallisirende dicke Flüssigkeit, aus der es sich auf Zusatz von absolutem Alkohol in schönen Nadeln ausscheidet. Säuren zersetzen es unter Abscheidung von Phenylarsensesquisulfid.

A. Michaëlis und A. Reese (1) beobachteten beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch von *Arsenchlorür*, *Brombenzol* und Aether das Eintreten einer Temperaturerhöhung. Es wurde daher mit Wasser von aufsen gekühlt. Nach einiger Zeit wurde von dem stark angegriffenen Natrium abgegossen und das Filtrat verdunsten lassen. Der krystallinisch erstarrende Rückstand stellte nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol reines *Triphenylarsin*, $(C_6H_5)_3As$, dar. Beim

(1) Ber. 1882, 2876.

längeren Erhitzen desselben mit überschüssigem Arsenchlorür im geschlossenen Rohre auf 250° entsteht glatt *Monophenylarsenchlorür*, $C_6H_5AsCl_2$, aus welchem die meisten der früher beschriebenen aromatischen Arsenverbindungen erhalten werden können. — Um *Triphenylstibin*, $(C_6H_5)_3Sb$, zu gewinnen, werden Antimonchlorür und Brombenzol in Benzol gelöst und wird das Ganze mit Natrium im Ueberschufs längere Zeit am Rückflufskühler erhitzt. Das Filtrat hinterläfst beim Verdampfen krystallinisch erstarrendes, nahezu reines Stibin, welches mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisirt werden kann. Es bildet dann farblose oder gelbliche, bei 48° schmelzende, leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, nicht in Wasser und in Salzsäure lösliche Blättchen. Wird bei der Darstellung des Stibins nicht Natrium im Ueberschufs zugesetzt, so resultiren Chlor- und Bromadditionsproducte des Triphenylstibins : $(C_6H_5)_3SbCl_2$ und $(C_6H_5)_3SbBr_2$, von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit, die auch durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das freie Stibin leicht dargestellt werden können. — Beim Erhitzen von Quecksilberchlorid mit Brombenzol, Benzol und Natrium erhielten Dieselben *Quecksilberdiphenyl*. — Durch Einwirkung des letzteren auf Antimonchlorür erhielt A. Michaëlis (1) *Quecksilbermonophenylchlorid*, aber kein *Phenylantimonchlorür*.

Alkaloïde; Bitterstoffe.

P. E. Alessandri (2) schlägt vor, zur Gewinnung von Alkaloïden die betreffenden Pflanzentheile mit Oxalsäurelösung zu extrahiren und Er hat auf diese Weise mit gutem Erfolge *Cascarillin*, *Morphin*, *Veratrin*, *Chinin*, *Cinchonin* und *Columbin* dargestellt. Aus Seinen Mittheilungen über Cascarillin geht

(1) Ber. 1882, 2877 (1). — (2) Pharm. J. Trans. [3] 12, 993.

hervor, dafs Ihm die Arbeiten von C. und E. Mylius (1) über diesen Bitterstoff unbekannt geblieben sind. Bezüglich der *Opiumalkaloïde* empfiehlt Er, dieselben aus der oxalsauren Lösung durch Barytwasser zugleich mit der Oxalsäure abzuscheiden und aus den getrockneten Niederschlägen durch Aether, Alkohol u. s. w. zu extrahiren. Der Gehalt der Rinden an Chinin und Cinchonin soll sich in angegebener Weise quantitativ bestimmen lassen; auf die nähere Beschreibung dieses chinometrischen Processes kann jedoch hier nicht eingegangen werden.

Nach E. Grimaux (2) verbinden sich *Pyridin* und *Brom* zu einer sehr unbeständigen Substanz, welche sich aus Chloroform in feinen rothen Nadeln absetzt, bei 126° schmilzt und *bromwasserstoffs. Pyridindibromid*, $(C_6H_5N . Br_2)_2 . HBr$, zu sein scheint. Sie läfst sich aus Wasser und aus Salzsäure umkrystallisiren und wird von Alkalien gelöst, durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden — ein Verhalten, welches anzudeuten scheint, dafs diese Verbindung doch wohl eine andere als die durch die Formel ausgedrückte Constitution besitze. Durch fortgesetzte Einwirkung von Kalihydrat, ebenso durch die von Schwefelwasserstoff wird aus dieser Verbindung Pyridin regenerirt; wird sie mit Ammoniak behandelt, so entwickelt sich Stickstoff. — *Chinolin* und Brom vereinigen sich bei Gegenwart von Wasser zu einem *Chinolintetrabromid*, $C_9H_7N . Br_4$, welches aus Chloroform in feinen rothen Nadeln krystallisirt; wird die Chloroformlösung zum Sieden erhitzt, so verwandelt sich das Tetrabromid in *bromwasserstoffs. Chinolindibromid*, $C_9H_7N . Br_2 . HBr$, braunrothe, harte Krystalle, die bei 86° schmelzen und aus dem Tetrabromid auch mittelst Alkohol erhalten werden können. Im Uebrigen verhält sich das zuletzt erwähnte Salz wie die entsprechende Pyridinverbindung.

W. Smith und G. W. Davis (3) fanden, dafs bei andauerndem Erhitzen von *Chinolin* mit der 10 fachen Menge *Antimonchlorid* auf schliefslich 400° *Perchlorbenzol* und *Perchlor-*

(1) JB. f. 1873, 863. — (2) Compt. rend. **95**, 85; Bull. soc. chim. [2] **38**, 124. — (3) Chem. Soc. J. **41**, 412.

;ebildet werden. Die Röhren wurden von 5 zu 5 Stunden
t, um Salzsäure entweichen zu lassen, dann wurde eine
ıng Chlor in sie geleitet und hierauf wurden sie ge-
ɔn und von Neuem erhitzt. Smith und Davis sehen
ı Ergebnifs ihrer Versuche einen schwer wiegenden Be-
ır die Richtigkeit der jetzt herrschenden Ansicht über
ıstitution des *Chinolins*.

. La Coste (1) untersuchte das Verhalten der *Jodmethyl-*
nsproducte von *Bromchinolin* und *Chinolin* gegen Silber-
nd kaustische Alkalien. — Aus *Monobromchinolinmethyl-*
2) konnte durch Silberoxyd oder durch Natronhydrat
'onobromchinolinmethyloxyd, $(C_9H_6BrNCH_3)_2O$, erhalten
, welches in Nadeln vom Schmelzp. 146 bis 147° kry-
t und sich in heifsem Alkohol leicht, in Aether und in
: schwer löst. Aus seiner Lösung in heifser verdünnter
ıre oder Jodwasserstoffsäure scheidet es sich beim Erkalten
ndert ab; durch conc. Säuren dagegen erleidet es tief-
le Veränderung. Da aus einer verdünnten, mit Silber-
behandelten wässerigen Lösung von Bromchinolinmethyl-
sich letzteres oder das ihm entsprechende Chloroplatinat
: darstellen läfst, so schliefst La Coste, dafs sich in
ı Falle das *Hydroxyd*, $C_9H_6BrNCH_3OH$, gebildet habe. Der
.ch, die correspondirende Aethoxyverbindung $C_9H_6BrNCH_3$
$_5$ aus Natriumalkoholat und Bromchinolinmethyljodid darzu-
ı, führte zu einer öligen Substanz, die sich in Berührung
Wasser sehr leicht in das oben beschriebene Oxyd ver-
elte und aus welcher durch Jodwasserstoff die ursprüng-
Verbindung, durch Salzsäure und Platinchlorid deren
'oplatinat erhalten werden konnte. — *Dibromchinolinmethyl-*
, $C_9H_5Br_2NCH_3J$, krystallisirt aus Wasser in alizarinähn-
ı Nadeln und zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorher zu
elzen. In Alkohol löst es sich nur schwierig. Das *Chloro-*
ıat, $(C_9H_5Br_2NCH_3Cl)_2PtCl_4$, besteht aus einem gelblich-
en Pulver. Das aus dem Jodid mittelst Natronlauge ge-

ı) Ber. 1882, 186. — (2) JB. f. 1881, 914.

wonnene *Oxyd*, wahrscheinlich $(C_9H_5Br_2NCH_3)_2O$, krystallisirt in feinen kleinen Nadeln. — Aus *Chinolinmethyljodid*, $C_9H_7NCH_3J$, (Schmelzp. 72°) selbst, entsteht durch Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Base, welche begierig Kohlensäure absorbirt, mit Brom nur Additions- aber nicht Substitutionsproducte giebt und sich mit Pikrinsäure zu *Chinolinmethylpikrat*, $C_9H_7N(CH_3)\text{-}O\text{-}C_6H_2(NO_2)_3$, (Schmelzp. 163 bis 164°) verbindet. — Aus einer verdünnt-alkoholischen Lösung von Chinolinmethyljodid wird durch Natronlauge ein flockiger, bei 50° zu einem rothen Harze zusammen sinternder Körper abgeschieden, welcher nach La Coste „offenbar" ein *Chinolinmethyloxyd* ist, obgleich derselbe sich schon durch verdünnte Salzsäure in das Chinolinmethylchlorid überführen läfst — ein Verhalten, welches dem des oben beschriebenen Oxyds nicht analog ist. — Ferner fand La Coste, dafs beim Verseifen von rohem *Cyanchinolin* zwei *Chinolinbenzcarbonsäuren* entstehen, von denen die eine über 360°, die andere bei 185 bis 186° schmilzt (1). Die letztere, wahrscheinlich *o-Chinolinbenzcarbonsäure*, vereinigt sich mit *Jodmethyl* bei 100° zu $C_9H_6(CO_2H)NCH_3J$; in wässeriger Lösung wird diese Substanz durch Silberoxyd in die Chinolinbenzcarbonsäure zurückverwandelt. — Die Ansichten La Coste's über die Constitution dieser Verbindungen, sowie Seine Erwiderung (2) auf kritische Bemerkungen von A. Claus (3) können hier nicht näher besprochen werden.

W. La Coste (4) stellte ein *Bromchinolin*, C_9H_6BrN, vom Siedep. 276 bis 278° durch Erhitzen von p-*Bromanilin* mit *Nitrobenzol*, *Glycerin* und *Schwefelsäure* dar (5). Das *salzs. Salz* und das *Chloroplatinat*, $(C_9H_6BrNHCl)_2 . PtCl_4 . 2\,H_2O$, dieses Bromchinolins krystallisiren in feinen Nadeln; die Base selbst wird beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 160 bis 170° in Chinolin und harzige, Platin- und Silbersalze reducirende

(1) JB. f. 1881, 912, 918; vgl. auch diesen Bericht, S. 1081. — (2) Ber. 1882, 809. — (3) Ber. 1882, 475. — (4) Ber. 1882, 557; Monit. scientif. [3] 12, 653. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 914 über Bromchinoline, die mit den hier beschriebenen isomer sind; vgl. auch diesen Bericht, S. 1076.

Substanzen verwandelt. Neben ihr entstand, da das p-Bromanilin Dibromanilin enthielt, ein *Dibromchinolin*, $C_9H_5Br_2N$, welches sich mit Wasserdampf schon aus sauren Lösungen verflüchtigt, bei 100 bis 101° schmilzt und ein Chloroplatinat, $(C_9H_5Br_2N)_2 . PtCl_6H_2$, liefert. — *Chlorchinolin* (*Benzchlorchinolin*), C_9H_6ClN, aus p-Chloranilin gewonnen, siedet bei 256°, besitzt einen schwach aromatischen Geruch und färbt sich sehr schnell braun. Sein *salzs. Salz* besteht aus feinen, leicht löslichen Nadeln, sein *Chloroplatinat*, $(C_9H_6ClN . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, aus einem körnig krystallinischen Niederschlage. Die *Jodmethylverbindung*, $C_9H_6ClN . CH_3J$, scheidet sich aus Wasser in gelben, krystallinischen Krusten ab; ihrem orangegelben, krystallinischem *Chloroplatinat* kommt die Formel $(C_9H_6ClN . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$ zu. — *Dichlorchinolin* (aus p-Dichloranilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure) krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 92 bis 93°; ein mit ihm *isomeres Dichlorchinolin* wurde bei Anwendung des Dichloranilins erhalten, welches aus Acetanilid und Chlor sich darstellen läfst. Dieses Isomere ist schwerer löslich und schmilzt bei 103 bis 104°. Die *Chloroplatinate* der Dichlorbasen besitzen die Zusammensetzung $(C_9H_5Cl_2NHCl)_2 . PtCl_4$. — *Dinitrochinolin*, $C_9H_5(NO_2)_2N$ (aus Dinitroanilin $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(NO_2)_{2[2,4]}$), krystallisirt aus Alkohol in feinen glänzenden braunen Nadeln, die bei 149 bis 150° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen; es ist eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, die aus ihrer sauren Lösung schon durch Wasser abgeschieden wird. — *Phenylchinolin*, $C_9H_6(C_6H_5)N$, läfst sich aus p-Amidodiphenyl, $C_6H_5C_6H_4NH_2$, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure gewinnen; es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und krystallisirt aus Aether in farblosen, zu Rosetten vereinigten rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 108 bis 109°; bei hoher Temperatur destillirt es anscheinend ohne Zersetzung. Sein *salzs. Salz* krystallisirt nicht; sein *Chloroplatinat*, $[C_9H_6(C_6H_5)NHCl]_2 . PtCl_4$, ist ein orangegelbes, krystallinisches Pulver.

Derselbe (1) beschrieb ein *Monobromnitrochinolin*,

(1) Ber. 1882, 1918.

$N(C_9H_5BrNO_2)$, welches durch Behandeln einer Lösung v
Monobromchinolin (vgl. S. 1074) in concentrirter Schwefelsä
(2 Thln.) mit rauchender Salpetersäure (1 Thl.) dargest
worden war. Beim Vermischen des Reactionsproductes ı
Wasser scheidet sich ein Theil des Nitrobromchinolins ab; ı
der Lösung wird der Rest desselben in reinerem Zustande du
Sodalösung abgeschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus .
kohol unter Zusatz von Thierkohle besteht es aus gelblich weiſ
langen Nadeln vom Schmelzp. 133°, die sich in Aether leic
in kaltem Alkohol, in Wasser und in Salzsäure nur wenig lös
Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_5BrN(NO_2))_2 . PtCl_6H_2$, krystallisirt
orangegelben, kurzen gekreuzten Prismen. Durch salzs. Zi
chlorürlösung wird Nitrobromchinolin leicht zu *Monobromami*
chinolin, $C_9H_5BrN(NH_2)$, reducirt, welches aus heiſsem Was
mit 2 Mol. Krystallwasser in langen biegsamen, leicht v
witternden Nadeln, aus warmem Aether in groſsen gelblich
anscheinend monoklinen Prismen krystallisirt. Es schmilzt
164° und ist zum Theil unzersetzt flüchtig. Seine *Salze* si
meist gelbroth gefärbt und in kaltem Wasser nicht leicht lösli
Das *Nitrat*, $C_9H_5BrN(NH_2) . NO_3H$, krystallisirt in glänzend
goldgelben Nadeln, das *chlorwasserstoffs.* Salz in rothen Prism
das *Chloroplatinat*, $[C_9H_5BrN(NH_2) . HCl]_2 . PtCl_4$, in orangegelb
mikroskopischen Nädelchen. — *Acetamidobromchinolin*, C_9H_5B
(NHC_2H_3O), krystallisirt aus Wasser in farblosen, dünı
Blättchen, die bei 105° und unter Wasser auch schon
niederer Temperatur schmelzen. — Aus dem *Monobromchino*
welches aus Brom und Chinolin entsteht (1), wurde gleichf
eine bei 133° schmelzende *Nitroverbindung* erhalten. I
Chloroplatinat dieses Bromchinolins besitzt die Formel $(C_9H_6Br$
$HCl)_2 . PtCl_4$.

A. Claus und E. Istel (2) lieſsen *Brom* und *Chino*
beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, auf einander einwirken u
erhielten derart neben harzigen Substanzen und bromwassersto
Chinolin ein *Tetrabromchinolin*, $C_9H_3Br_4N$, welches aus Alko

(1) JB. f. 1881, 914. — (2) Ber. 1882, 820.

langen, seideglänzenden Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in ...en, gelblichen Säulen krystallisirt, bei 119° schmilzt und unzersetzt sublimirt. In Wasser und in verdünnten Säuren löst sich nicht; dagegen wird es von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure ohne verändert zu werden aufgenommen. Gegen ...tische Alkalien ist Tetrabromchinolin selbst noch bei 180° beständig; rauchende Salpetersäure erzeugt aus ihm eine bei ... bis 266° schmelzende, sublimirbare Substanz; Natriumamalgam reducirt das Tetrabromid zu einem *Dibromtetrahydrochinolin*, $C_9H_9Br_2N$, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist, in ...förmigen, fast farblosen Krystallen vom Schmelzp. 65 bis 66° krystallisirt und mit salpetriger Säure ein Nitrosoproduct liefert. Sein *Sulfat*, $C_9H_9Br_2N, H_2SO_4$, schwer lösliche, weifse Blättchen, schmilzt bei 241°, sein *Oxalat*, schwerlösliche, tafelförmige Krystalle, bei 171°, das *Nitrat*, röthliche Säulen, bei 189°, das *salzs. Salz*, sternförmig gruppirte Nädelchen, bei 74 bis 75°. Dem *Chloroplatinat* kommt die Formel $(C_9H_9Br_2N)_2 . PtCl_6H_2 . 2 H_2O$ zu; bei 110° wird es wasserfrei; beim Kochen mit Wasser und beim Erhitzen auf 166° zersetzt es sich. — Ferner haben Claus und Istel ein *Chinolindijodid*, $C_9H_7NJ_2$, durch Einwirkung von Joddampf oder von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod auf Chinolin erhalten. Es krystallisirt in dunkelgrünen, metallglänzenden, leicht löslichen Nadeln, schmilzt bei 90° und giebt in salzs. Lösung mit Platinchlorid einen gelblichbraunen Niederschlag. Durch Natriumamalgam wird es in ein bromfreies, braunes Harz übergeführt (1). — *Chinolin* und *Schwefelkohlenstoff* wirken selbst bei 250° nicht aufeinander; aus *Chinolin* und *Schwefel* bildet sich bei Temperaturen über 250° neben Schwefelwasserstoff eine voluminöse kupferbraune Masse, die sich in verdünnten Säuren löst und ein hochrothes Chloroplatinat liefert.

Nach O. Rhoussopoulos (2) vereinigen sich *Monochlormethyläther* und *Chinolin* (gleiche Theile) schon bei gewöhnlicher

(1) Vielleicht *Dichinolin;* vgl. JB. f. 1881, 920 ff. — (2) Ber. 1882, 2006; vgl. auch diesen Bericht, Betaïn des Pyridins.

Temperatur zu *chlorwasserstoffs. Chinolinglycocolläthyläther*, $C_{13}H_{14}NO_2Cl$, einer in Wasser ganz ungemein löslichen (1), aus Alkohol durch Aether in sternförmig gruppirten Nadeln abscheidbaren Substanz. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{14}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus Weingeist in dünnen, zu Bündeln und Kreuzen vereinigten Nadeln. Wird die wässerige Lösung des salzs. Salzes mit Silberoxyd behandelt, so scheidet sich beim Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit das *Betaïn* des *Chinolins*, $C_{11}H_9NO_2 . H_2O$, in kurzen dicken zu compacten Massen vereinigten Krystallen ab. Es schmilzt bei 171°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und giebt ein gut krystallisirendes chlorwasserstoffs. Salz und *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_9NO_2)_2 . PtCl_6H_2$. — Zu diesen Versuchen dienten mit gleichem Erfolge synthetisches Chinolin und Theerchinolin.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (2) haben eine ausführliche, dem Inhalt nach zum Theil bereits früher besprochene (3) Abhandlung veröffentlicht, in welcher Sie das *Steinkohlentheer-Chinolin* (*Leukolin*) mit dem aus Chinaalkaloïden gewonnenen *Chinolin* eingehend vergleichen und zum Schlusse kommen, dafs beide Basen mit einander identisch sind. Auf die detaillirte Beschreibung der Salze von Chinolin und Chinolinsäure (4) mufs verwiesen werden.

A. Pictet (5) erhielt durch Erhitzen auf 100° von *Chinolin* mit molekularen Mengen von *Monochlorhydrin*, *Epichlorhydrin* und *Monochloressigäther* bei Gegenwart von Wasser nur unkrystallisirbare Producte. *Dichlorhydrin* wirkt unter den gleichen Bedingungen folgendem Schema gemäfs auf *Chinolin* ein: $2 C_9H_7N + C_3H_6OCl_2 = C_9H_7N . C_3H_5Cl + C_9H_7NHCl + H_2O$. Die Bildung von salzs. Chinolin kann man verhindern durch Zusatz von Bleioxyd vor dem Erhitzen. Die *Verbindung* $C_9H_7N . C_3H_5Cl$ ist farblos, kaum krystallinisch und sehr zerfliefslich; bei 150° schwärzt sie sich. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7N . C_3H_5Cl)_2 . PtCl_4$,

(1) Ein Tropfen Wasser löst 1 g dieser Substanz. — (2) Rec. Trav. chim. 1, 1, 107. — (3) JB. f. 1879, 784. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 910. — (5) Compt. rend. 95, 300.

ist ein in Wasser unlösliches, gelbes amorphes Pulver; das *Goldsalz*, $C_9H_7N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben glänzenden Blättchen. — Aus *Tribromhydrin* und *Chinolin* bildet sich neben schwarzen öligen Massen ein krystallisirender, bei 180° schmelzender Körper. — *Jodallylchinolin*, $C_9H_7N \cdot C_3H_5J$, schmilzt bei 177,5° zu einer blutrothen Flüssigkeit. — *Monochloressigsäure* und *β-Lutidin* liefern das *chlorwasserstoffs. β-Lutidin-Betaïn*, $C_7H_9N{=}[-CH_2-, -O-]{=}CO \cdot HCl$, bei 162,5° schmelzende, sehr hygroskopische, in Aether wenig lösliche Nadeln. Das *Platinsalz*, $(C_9H_{11}O_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2\,H_2O$, und das *Pikrat* krystallisiren; das *Goldsalz* ist ölig, unkrystallisirbar. Das *Betaïn* selbst scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung in krystallinischen, zerfliefslichen Krusten ab. — *Chinolin-Betaïn-Chlorhydrat* besteht aus röthlich gefärbten Krystallen.

Oechsner de Coninck (1) isolirte aus dem Basengemisch, welches bei der Destillation von *Cinchonin* mit Kalihydrat entsteht, ein bei 210 bis 215° siedendes *Tetrahydrochinolin*, $C_9H_{11}N$, dessen chlorwasserstoffs. Salz in feinen Nadeln krystallisirt. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, feine, orangerothe Nadeln, geht in heifser wässeriger Lösung sehr leicht in ein *Platinchlorürsalz*, $(C_9H_{11}HCl)_2 \cdot PtCl_2$ über, welches aus seiner Lösung im Vacuum in blafs orangegelben Täfelchen krystallisirt. Eisenchlorid und Goldchlorid werden durch die Base reducirt. — Die bei 220 bis 226° siedende Fraction obigen Basengemisches enthält wahrscheinlich ein *Dihydrochinolin*, C_9H_9N; das entsprechende *Platinsalz*, $(C_9H_9NHCl)_2 \cdot PtCl_4$, scheidet sich als hellgelbes krystallinisches Pulver ab. — In den bei 226 bis 231° siedenden Theilen des Gemisches ist eine Base von der Zusammensetzung des Chinolin's und ein neutraler, bei 220° siedender Körper von unangenehmen Geruch, der sich durch mehrmaliges Ausschütteln der sauren Lösungen mit Aether entfernen läfst. Das alsdann wieder abgeschiedene Chinolin siedet bei 236 bis 237° (corr., 775 mm Druck), besitzt die Dichte 1,1055

(1) Compt. rend. **94**, 87.

bei 0°, 1,0965 bei 11,5° (1). Das *chlorwasserstoffs. Salz* schmilzt bei 93 bis 94°. — Nach Demselben (2) nimmt *β-Collidin* aus Cinchonin (Siedep. 195 bis 196°) in feuchter Luft allmählich Wasser auf unter Bildung eines *Hydrats*, $C_8H_{11}N . H_2O$. *β-Lutidin* (Siedep. 165 bis 166°) scheint sich ähnlich zu verhalten. — Bei der Destillation von *Brucin* mit *Kalihydrat* bilden sich nach Demselben (3) Basen, die mit denen aus Cinchonin grofse Aehnlichkeit haben. Er vermochte *β-Lutidin* (Siedep. 166°) und zwei *Collidine* (Siedep. 180 bis 182° und 196°) zu isoliren. — Derselbe hat Seine Untersuchungen über *Chinolinbasen* (4) in sehr ausgedehnter Abhandlung veröffentlicht (5). Dem bereits Mitgetheilten bleibt hinzuzufügen, dafs *β-Collidin* bei gelinder Oxydation *Homonicotinsäure*, bei stärkerer dagegen Cinchomeronsäure und Nicotinsäure liefert. *Homonicotinsäure*, $C_5H_3N(CH_3)COOH$, ähnelt in ihrem Aeufseren der Nicotinsäure, schmilzt bei 212° und verbindet sich mit Säuren und Basen. Oechsner de Coninck beschreibt folgende *Salze* : das *chlorwasserstoffs.* $C_7H_7NO_2 . HCl$, das *bromwasserstoffs.* $C_7H_7NO_2 . HBr$, das *Chloroplatinat* $(C_7H_7NO_2HCl)_2 . PtCl_4$, das *Kaliumsalz* $C_7H_6KNO_2$ und das *Silbersalz* $C_7H_6AgKNO_2$. Bei Destillation mit Kalk zerfällt Homonicotinsäure in Kohlensäure und Picolin C_6H_7N.

Zd. H. Skraup (6) stellte aus m-*Toluidin* (4,2 Thle.), *Nitrotoluol* (2,7 Thle.), *Glycerin* (10 Thle.) und conc. Schwefelsäure (9 Thle.) m-*Toluchinolin*, $C_{10}H_9N$, dar. Es ist eine stark lichtbrechende gelbliche Flüssigkeit, die unter 747 mm Druck bei 259,7° (corr.) siedet und bei 0° 1,0839, bei 20° 1,0722 bei 50° 1,0576 mal so schwer ist wie Wasser von derselben Temperatur. m-Toluchinolin erstarrt bei 20° nicht; in schwefels. Lösung zeigt es deutliche blaue Fluorescenz; sein *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9N)_2 H_2Cl_6Pt . 2 H_2O$, krystallisirt in langen, orangegelben Prismen, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen; das *salzs. Salz*,

(1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 208; vgl. JB. f. 1881, 918. — (2) Rec. Trav. chim. **1**, 132. — (3) Compt. rend. **95**, 298. — (4) Vgl. JB. f. 1880, 523; f. 1881, 1020. — (5) Ann. chim. phys. [5] **27**, 433. — (6) Monatsh. f. Chem. 1882, 381; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 970; vgl. JB. f. 1881, 910.

leicht löslich und sehr hygroskopisch, besteht aus dünnen weifsen Nadeln; das *Sulfat* besitzt eine wechselnde Zusammensetzung; wendet man Schwefelsäure im Ueberschufs an, so entsteht ein saures Salz, $(C_{10}H_9N)_2(H_2SO_4)_3$. — *m-Toluchinolinpikrat* ist in Alkohol und Benzol schwer löslich und schmilzt bei 206 bis 207°. — *m-Toluchinolin-Jodmethyl* bildet spröde lichtgelbe, in Aether unlösliche Nadeln.

Nach K. Bedall und O. Fischer (1) entstehen beim Sulfuriren von Chinolin (2) zwei *Chinolinsulfosäuren*, die nur äufserst schwierig von einander zu trennen sind. Das früher beschriebene *o-Oxychinolin* (3) war aus der löslicheren Säure dargestellt worden; da es sich auch aus o-Amidophenol, o-Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure gewinnen läfst, so gehört es, nach Bedall und Fischer, zur Reihe der Orthoderivate.

Nach O. Fischer und Riemerschmid (4) lassen sich die zwei Sulfosäuren, welche bei der Sulfurirung des Chinolins entstehen, durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalksalze von einander trennen und zwar ist das *o-chinolinmonosulfosaure Calcium* die schwerer lösliche Verbindung. Die o-Monosulfosäure entsteht überdies in vorwiegender Menge, wenn die Sulfurirung des Chinolins bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wird; alsdann bilden sich von der m-Säure nur 3 bis 5 Proc. Die *m-Chinolinmonosulfosäure* krystallisirt in langen, dünnen farblosen Nadeln. Indessen braucht man zur Reindarstellung der *Oxychinoline* die Sulfosäuren nicht von einander zu trennen, da nur das *o-Oxychinolin* mit Wasserdämpfen flüchtig ist. — *m-Oxychinolin* krystallisirt aus Holzgeist in farblosen seideglänzenden Nadeln, die gegen 230° schmelzen und sich in Wasser, Aether und Ligroïn schwer lösen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung in der Kälte schwach roth. Das *Chloroplatinat* krystallisirt in schwer löslichen, braungelben Prismen. Der *Methyläther* siedet unter 720 mm Druck bei 275° und giebt

(1) Ber. 1882, 683; vgl. das folgende Referat. — (2) JB. f. 1869, 708. — (3) JB. f. 1881, 915. — (4) Ber. 1882, 1979; vgl. JB. f. 1881, 915 und diesen Bericht, S. 1074, 1082.

mit Platinchlorid, Pikrinsäure und Oxalsäure gut krystallisirende Salze. Das Oxalat ist in Wasser sehr leicht löslich. — Aus *chinolin-o-monosulfosaurem Natrium* entstand beim Verschmelzen mit *Cyankalium* in überwiegender Menge *m-Cyanchinolin.*

Zd. H. Skraup (1) hat aus den betreffenden *Nitrophenolen* (7 Thln.) und *chlorwasserstoffs. Amidophenolen* (17 Thln.) mittelst Glycerin (25 Thle.) und englischer Schwefelsäure *o-*, *m-* und *p-Oxychinolin,* C_9H_6NOH, dargestellt. Auf die Details der ausgedehnten Untersuchung kann hier nicht eingegangen werden und sei bezüglich derselben auf das Original verwiesen. o-Oxychinolin erwies sich als identisch mit dem Oxychinolin von Bedall und Fischer (2) und dem α-Chinophenol von Weidel (3); p-Oxychinolin ist wahrscheinlich mit des Letzteren β-Chinophenol identisch. — Für das o-Oxychinolin giebt Skraup den Schmelzp. 73 bis 74° und den Siedep. 258,2° (266,6° corr.) an. Das *Sulfat,* $C_9H_7NO \cdot H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$, und das *chlorwasserstoffs. Salz,* $C_9H_7NO \cdot HCl \cdot H_2O$, bestehen aus gelben Krystallen; das *Pikrat,* $C_9H_7NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben Prismen; das *Acetyl*derivat, vom Siedep. 280°, liefert ein in gelben Büscheln krystallisirendes *Chloroplatinat,* $[C_9H_6NO(C_2H_3O)]_2 \cdot PtCl_6H_2 \cdot 2\,H_2O$. *o-Oxychinolinkupfer,* $(C_9H_6NO)_2Cu$, ist ein zeisiggelber, aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf o-Oxychinolin entsteht ein Gemenge von Nitro- und Dinitrooxychinolin. — *o-Chinanisol,* $C_9H_6(OCH_3)N$, hat Skraup aus o-Nitroanisol und o-Amidoanisol mit Glycerin und Schwefelsäure dargestellt; es siedet bei 265 bis 268°; das *Chloroplatinat* wurde von der Zusammensetzung $(C_9H_6NOCH_3)_2 \cdot PtCl_6H_2 \cdot 2\,H_2O$ erhalten. — *m-Oxychinolin* krystallisirt aus Aether in Nadeln, aus Chloroform in unregelmäſsigen Aggregaten; es schmilzt unter vorhergehender Schwärzung bei 235 bis 238° und sublimirt bei raschem Erhitzen unzersetzt. Das *chlorwasserstoffs.*

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 265; Monatsh. f. Chem. 1882, 531; Monit. scientif. [3] **12**, 653 -- (2) JB. f. 1881, 915, 972 und dieser JB. S. 1081. — (3) JB. f. 1881, 942.

Salz, $C_9H_7NO . HCl . 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt in hellgelben Prismen, das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7NO)_2 . H_2Cl_6Pt . 2 H_2O$, in orangegelben Nadeln; das *Pikrat* schmilzt bei 244 bis 245°. Eine aus violetten Krystallen bestehende *Kupfer*verbindung hat die Zusammensetzung $(C_9H_6NO)_2Cu . (C_2H_4O_2)_2$ (1). — *Nitro-m-Oxychinolin*, $C_9H_6NO(NO_2)$, bildet gelbe glänzende Blätter vom Schmelzp. 255°. — Brom wirkt auf m-Oxychinolin zum Theil substituirend, zum Theil wird es addirt. — *Hydro-m-Oxychinolin* krystallisirt in farblosen Prismen. — *Benzoyl-m-Oxychinolin* schmilzt bei 86 bis 88°; das *Chloroplatinat* hat die Zusammensetzung $(C_9H_6NO{-}C_7H_5O)_2 . PtCl_6H_2$.— *p-Oxychinolin* krystallisirt in Prismen oder körnigen Aggregaten, die bei 193° schmelzen; es destillirt über 360°. Das *chlorwasserstoffs. Salz*, $C_9H_7NO . HCl . H_2O$, besteht aus gelben Krystallen; das *Sulfat* wird von wechselnder Zusammensetzung erhalten; das *Pikrat* schmilzt bei 235 bis 236°; das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7NO)_2 . PtCl_6H_2 . 2 H_2O$, krystallisirt in orangegelben Nädelchen; das *Kupfersalz*, $(C_9H_6NO)_2Cu . (C_2H_4O_2)_2$, besteht aus dunkeln, spitzkeilförmigen Krystallen. *Nitro-p-oxychinolin*, $C_9H_5(NO_2)(OH)N$, schmilzt bei 139 bis 140°; sein *Nitrat*, $C_9H_6NONO_2 . NO_3H . H_2O$, krystallisirt in bräunlichgelben Prismen. *Brom-p-oxychinolin*, C_9H_6BrNO, schmilzt bei 184 bis 185°; *Acetyl-p-oxychinolin* siedet bei 298°; sein Chloroplatinat krystallisirt wasserfrei; *Benzoyl-p-oxychinolin*, $C_9H_6N(O{-}C_7H_5O)$, schmilzt bei 230 bis 231°; *p-Chinanisol* ist ein Oel; das entsprechende *Chloroplatinat*, $(C_9H_6NOCH_3)_2 . PtCl_6H_2 . 4 H_2O$, krystallisirt in orangerothen Nadeln. — *p-Oxyhydrochinolin* konnte nicht rein dargestellt werden.

C. Schotten (2) hat die Versuche von Hofmann (3) fortgesetzt und gefunden, dafs *Methylamyl-* und *Methylbenzylpiperylammoniumoxydhydrat* bei der Destillation sich in Wasser und *Methylamyl-* resp. *Methylbenzylpiperidin* zerlegen, dafs dagegen *Dimethylbenzylpiperylammoniumoxydhydrat* in der Wärme

(1) Die im Original gegebene Formel ist unrichtig. *(F.)*. — (2) Ber. 1882, 421; Monit. scientif. [3] 12, 505. — (3) JB. f. 1881, 426, 924.

zu Wasser, Dimethylbenzylamin und *Piperylen* zerfällt. — *Methylamylpiperylammoniumjodid*, $C_5H_{10}N-C_5H_{11} . CH_3J$, krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 195°. — *Methylamylpiperidin*, $C_5H_9N(C_5H_{11})(CH_3)$, siedet bei 190 bis 193°; es ist ein leichtes, ammoniakalisch riechendes, in Wasser schwer lösliches Liquidum; sein *salzs. Salz* ist sehr hygroskopisch; das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{23}N)_2 . PtCl_6H_2$, erweicht bei 100° und schmilzt bei 140°; in Wasser suspendirt, schmilzt es bereits unter 100°. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr zeigt sich Methylamylpiperidin beständig; bei der Destillation seines salzs. Salzes entstehen neben einem Kohlenwasserstoff die salzs. Salze von Methylpiperidin und Piperidin. Mit Jodmethyl vereinigt sich Methylamylpiperidin zu einer krystallinischen Verbindung. — *Benzylpiperidin*, $C_5H_{10}NC_7H_7$, siedet bei 245°, ist leichter als Wasser und darin fast unlöslich; sein *Chloroplatinat* löst sich in Wasser schwer und besitzt die Formel $(C_{12}H_{17}N)_2 . PtCl_6H_2$. — *Methylbenzylpiperylammoniumjodid*, $C_5H_{10}N-C_7H_7 . CH_3J$, schmilzt bei 145°. — *Methylbenzylpiperidin*, $C_5H_9N(C_7H_7)(CH_3)$, siedet bei 245°; neben ihm bildet sich in geringer Menge Benzylalkohol und eine niedriger siedende Base. Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu *Benzyldimethylpiperylammoniumjodid*, $C_5H_9N(C_7H_7)(CH_3) . CH_3J$, welches beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, wie das vorher beschriebene homologe Jodid, Benzyljodid entwickelt. — *Nitrosopiperidin* (1) siedet bei 218°; zu seiner Darstellung empfiehlt Schotten, verdünnte Lösungen von Piperidinsalz mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit zu versetzen. Mit Phosphorsäureanhydrid und Chlorzink verharzt es unter Bildung geringer Mengen von Piperylen. Aus seiner Lösung in conc. Salzsäure wird Nitrosopiperidin durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Säuren im geschlossenen Rohr erhitzt, zerfällt es in Piperidin und salpetrige Säure; durch Natriumamalgam wird es in Piperidin, Ammoniak und eine basische, bei 58° schmelzende Substanz übergeführt. — *Piperylurethan*, $C_5H_{10}N-CO_2C_2H_5$, entsteht neben

(1) JB. f. 1863, 439.

salzs. Piperidin bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Piperidin. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 211° siedet, schwerer wie Wasser und darin fast unlöslich ist. Es besitzt einen bitteren Geschmack und einen lange haftenden Geruch; giftige Eigenschaften scheinen ihm nicht zuzukommen. Durch kochende conc. Salzsäure und Kalilauge wird es nicht angegriffen; bei 100° erleidet es im geschlossenen Rohr durch Salzsäure eine Spaltung in Piperidin, Kohlensäure und Chloräthyl. Mittelst Ammoniak und Anilin lassen sich aus ihm krystallisirende Harnstoffe gewinnen. Unter dem Einflufs von Phosphorsäureanhydrid verharzt Piperylurethan. — *Acetylpiperidin* siedet bei 224°; es ist mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar. — *Oxalylpiperidin*, $C_2O_2(C_5H_{10}N)_2$, schmilzt bei 90° und siedet oberhalb 360°; es besteht aus leicht löslichen Nadeln. — *Amylpiperidin* (1) siedet bei 188°. — Bei Einwirkung von *Brom* auf trockenes *salzs. Piperidin* entsteht *Dibrompiperidin*, $C_5H_9Br_2N$ (2).

Th. Hjortdahl (3) hat einige Doppelsalze von *Piperidinderivaten* krystallographisch untersucht. — *Aethylpiperidinchloroplatinat*, $[C_5H_{10}(C_2H_5)N]_2 . PtCl_6H_2$, krystallisirt monoklin [a : b : c = 1,0829 : 1 : 1,0972; β = 87°23'; beobachtet : (001)0P, (110)∞P, (10$\bar{1}$) + P∞, (101) — P∞; (110) : ($\bar{1}$10) = 85°29'; (110) : (101) = 60°25'; (110) : 10$\bar{1}$) = 61°49']. — *Isopropylpiperidinchloroplatinat*, $[C_5H_{10}(C_3H_7)N]_2 . PtCl_6H_2$, ist monoklin [a : b : c = 1,0780 : 1 : 1,0140; β = 88°29'; beobachtet : (111)+P, (110)∞P, (10$\bar{1}$)+P∞; (101)—P∞; (110):(1$\bar{1}$0) = 94°16'; (110):(11$\bar{1}$) = 37°35'; (10$\bar{1}$):(11$\bar{1}$) = 36°5']. — *Isopropylpiperidinzinnchlorid*, $[C_5H_{10}(C_3H_7)N]_2 . SnCl_6H_2$, krystallisirt monoklin [a : b : c = 1,0810 : 1 : 0,9763; β = 87°83'; beobachtet : (111)—P, (110)∞P; (111) : (1$\bar{1}$1) = 70°50'; (111) : (110) = 36°27'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 94°24']. — *Propylpiperidinzinnchlorid*, $[C_5H_{10}(C_3H_7)N]_2 . SnCl_6H_2$, ist tetragonal, pyramidal hemiëdrisch

(1) JB. f. 1852, 547. — (2) JB. f. 1879, 406. — (3) Zeitschr. Kryst. 6, 485.

[a : c = 1 : 0,8248; beobachtet (111)P, π(130), $\frac{\infty P 3}{2}$. (111) : (1̄11) = 64°56,5′]. — *Isobutylpiperidinchloroplatinat*, $[C_5H_{10}(C_4H_9)N]_2 . PtCl_6H_2$, krystallisirt tetragonal [a : c = 1 : 0,9396; baobachtet: (100)∞P∞, (111)P, (110)∞P, (101)P∞, (201)2P∞; (111) : (011) = 34°24′]. — *Isobutylpiperidinzinnchlorid*, $[C_5H_{10}(C_4H_9)N]_2 . SnCl_6H_2$, ist tetragonal [a : c = 1 : 0,9634; (100) : (111) = 55°15′].

L. Rügheimer (1) ist es gelungen, *Piperin*, $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}N(C_{12}H_9O_3)$ aus *Piperinsäurechlorid* und *Piperidin* darzustellen, indem Er dieselben in Benzollösung mit einander erwärmte. Die von ausgeschiedenem chlorwasserstoffs. Piperidin getrennte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Piperidins und eines färbenden basischen Körpers mehrmals mit Salzsäure durchschüttelt, dann nach einiger Zeit mit Ligroïn versetzt, von dem dadurch entstehenden Niederschlage getrennt und verdunstet. Nach Rügheimer schmilzt sowohl natürliches als auch künstliches Piperin bei 127 bis 128° ohne beim Erkalten krystallinisch zu erstarren. — *Piperinsäurechlorid* wurde aus Piperinsäure mittelst Phosphorchlorid in nicht näher beschriebener Weise erhalten.

A. Ladenburg (2) hat durch Destillation von *Dimethylpiperideïn-Jodmethyl* (aus Dimethylpiperideïn (3) und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung), $C_8H_{16}NJ$, mit Kali-Natron *Pirylen*, C_5H_6, neben Trimethylamin gewonnen. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei 60° und besitzt die der Formel entsprechende Dampfdichte; auf ammoniakalische Kupferlösung ist er ohne Wirkung; in Wasser löst er sich nicht.

O. Fischer (4) stellte *Nicotinsäure*, $C_5H_4N{-}CO_2H$, aus *Pyridin*, C_5H_5N, dar, indem Er letzteres durch 30- bis 40stündiges Erhitzen mit 3 bis 4 Thln. Schwefelsäure auf 320 bis 330° in *Pyridinsulfosäure*, $C_5H_4N{-}SO_3H$, überführte, dann das Natronsalz derselben mit Cyankalium der Destillation unterwarf

(1) Ber. 1882, 1390. — (2) Ber. 1882, 1024. — (3) JB. f. 1881, 958. — (4) Ber. 1882, 62; Monit. scientif. [3] 12, 381.

und hierauf das so gewonnene *Cyanpyridin*, C_5H_4N-CN, mit concentrirter Salzsäure auf 110 bis 120° erhitzte. — *Pyridinsulfos. Baryum*, $(C_5H_4N-SO_3)_2Ba.4H_2O$, besteht aus farblosen, seideglänzenden Nadeln. — *Cyanpyridin* krystallisirt aus Ligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 48 bis 49°. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich; besonders schön krystallisirt es aus Pyridin. Sein *salzs. Salz* bildet farblose, sein *Chloroplatinat* gelbgefärbte, concentrisch gruppirte, schwer lösliche Nadeln.

Nach C. Tanret (1) wird *Caffeïn* von Lösungen, welche *zimmts., benzoës.* oder *salicyls. Natrium* enthalten, in beträchtlicher Menge aufgenommen und zwar geht für je 2 Mol. Benzoat und je 1 Mol. der beiden anderen Salze je 1 Mol. Caffeïn in Lösung, unter Bildung, wie Tanret annimmt, sehr leicht zerfallender Doppelverbindungen. Durch Chloroform wird das Caffeïn diesen Lösungen entzogen.

E. Fischer (2) hat Seine Versuche über die Constitution des *Caffeïns* und *verwandter Körper* fortgesetzt (3) und auch in ausführlicher Abhandlung veröffentlicht (4). — *Caffolin*, $C_5H_9N_3O_2$, wird durch Chromsäure zu Ammoniak und Dimethylparabansäure : $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$, durch alkalisches Ferridcyankalium zu einem nicht isolirten Körper oxydirt, welcher beim Erwärmen seiner Lösung unter Wasseraufnahme in Monomethylharnstoff und Methyloxaminsäure zerfällt : $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = C_3NH_5O_3 + C_2H_6N_2O$. Kaliumpermanganat erzeugt aus Caffolin Ammoniak, Kohlensäure und Dimethyloxamid; durch Jodwasserstoff bildet sich aus ihm Monomethylharnstoff, durch wässerige Alkalien bei längerem Erwärmen Oxalsäure. Beim Erhitzen von Caffolin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure *Acetylacecaffin*, $C_8H_{13}N_3O_3$, welches bei 106 bis 107° schmilzt, in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 108. — (2) Ber. 1882, 29, 453; Monit. scientif. [3] **12**, 381, 483. Wegen der Krystallmessungen vgl. diesen Bericht, S. 365, 366. — (3) JB. f. 1881, 902 ff. — (4) Ann. Chem. **215**, 253 bis 320.

Aether schwer löslich ist und durch rauchende Salzsäure unter Wasseraufnahme in Essigsäure und *Acecaffin*, $C_6H_{11}N_3O_2$, gespalten wird. Das letztere krystallisirt besonders gut aus Benzol, schmilzt bei 110 bis 112° und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich. Acecaffin besitzt basische Eigenschaften; die Producte, welche aus ihm bei Einwirkung von Chromsäuremischung und von Chlor entstehen, sind noch nicht untersucht; durch starke Basen wird es leicht angegriffen. — Auf die schematischen Formeln, welche Fischer für das Caffolin und andere Caffeïnderivate aufstellt, mufs verwiesen werden. — Bei Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf *Theobromin* (1) entstehen Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff; durch Behandeln des Theobromins mit Brom bildet sich *Bromtheobromin*, $C_7H_7N_4O_2Br$, welches in heifsem Wasser schwer, in kaltem Wasser fast nicht löslich ist; es löst sich leicht in Alkalien und giebt ein in Alkohol fast unlösliches Kaliumsalz; durch alkoholisches Kali wird es nur sehr schwierig, aber dann tiefgehend zersetzt. — *Bromäthyltheobromin*, aus Bromtheobrominsilber und Jodäthyl bei 100° dargestellt, geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in das bei 153° schmelzende *Aethoxyäthyltheobromin* (feine weifse Nadeln) über, welches unter dem Einflufs von Salzsäure Chloräthyl und *Hydroxyäthyltheobromin*, $C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2(OH)$, liefert. Das letztere ist dem Hydroxycaffeïn sehr ähnlich und läfst sich durch Brom und Alkohol in das bei 152° schmelzende *Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin* überführen. Bei raschem Verdampfen mit 20procentiger Salzsäure wird dieser Aether in Methylamin und *Apoäthyltheobromin* zerlegt und aus diesem kann man durch Erhitzen mit Wasser ein Homologes der Caffursäure erhalten. — *Hypoäthyltheobromin*, $C_7H_9N_3O_3$, entsteht neben Methylamin beim Einleiten von Chlor in die gekühlte salzs. Lösung der Hydroxyverbindung; es schmilzt bei 142° und zeigt im Uebrigen mit dem Hypocaffeïn grofse Aehnlichkeit. — Zur Darstellung von *Xanthin* empfiehlt Fischer, *Guanin* (10 Thle.) in einem

(1) Vgl. JB. f. 1850, 437 und diesen Bericht, S. 1091 (Maly und Andreasch).

Gemisch von concentrirter Schwefelsäure (20 Thln.) und Wasser (150 Thln.) zu lösen und bei 70 bis 80° nach und nach Natriumnitrit (8 Thle. 90 procentiges) einzutragen (1); das Xanthin scheidet sich hierbei als krystallinisches Pulver ab. — Durch Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Chlorwasser wird Xanthin in Alloxan und Harnstoff zerlegt. — Beim Erhitzen von *Xanthin-Blei*, $C_5H_2N_4O_2Pb$, mit *Jodmethyl* auf 130° bildet sich *Theobromin*. — Für Xanthin, Theobromin und Guanin giebt Fischer die nachstehenden Formeln :

```
NH-CH=C-NH                 N(CH3)-CH-C-N(CH3)
|     |    >CO             |        |   >CO
CO-NH-C=N                  CO-   -NH-C=N
  Xanthin                      Theobromin;

NH-  -CH=C-NH                   NH-CH=C-NH
|         |    >CO    oder      |     |    >C(NH)
C(NH)-NH-C=N                    CO-NH-C=N
                    Guanin.
```

R. Maly und Fr. Hinteregger (2) zeigten, dafs bei Einwirkung von *Brom* auf *Caffeïn* als primäres Product stets ein orangerother krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2 . Br_2$ entsteht, aus dem durch Natronlauge Caffeïn regenerirt werden kann. Läfst man in der Wärme Brom bei Gegenwart von Wasser auf Caffeïn reagiren, so erhält man die gröfste Ausbeute an *Bromcaffeïn* dann, wenn auf 1 Mol. Caffeïn 3 bis 4 Atome Brom zur Wirkung kommen; steigt dagegen die Brommenge bis zu 3 Molekülen, so wird das Bromcaffeïn durch Oxydation vollständig zerstört und zwar treten als Producte dieser Oxydation Kohlensäure, Cholestrophan und Methylamin auf. An Stelle des letzteren findet sich, so lange nicht mehr wie 3 Atome Brom in Reaction treten, Amalinsäure. — Ferner haben Maly und Hinteregger die dem Bromcaffeïn zugeschriebene Formel $C_8H_9BrN_4O_2$ durch die Analyse bestätigt gefunden. — Zu höchst bemerkenswerthen Resultaten sind Dieselben ferner (3) bei Ihren Studien

(1) JB. f. 1858, 546. — (2) Monatsh. f. Chem. 1882, 85; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 214; vgl. JB. f. 1882, 902. — (3) Monatsh. f. Chem. 1882, 92; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 221; Monit. scientif. [3] 12, 647.

über die Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure a
Caffeïn und Theobromin gelangt. Sie brachten bei Temp
raturen unter 50° 3 Mol. *Caffeïn* (je 5 g wasserhaltiges)
salzs. Lösung (Salzsäure vom spec. Gewicht 1,06) mit nic
mehr als 2 Mol. Kaliumchlorat (je 1,93 g) in Wechselwirkun
befreiten die resultirende Lösung durch einen Luftstrom v
Chlor und chlorigen Producten und fügten dann reine conce
trirte Lösung von Kaliumdisulfit hinzu. Es scheidet sich hiera
Dimethylalloxan-Kaliumhydrosulfit, $C_6H_7KN_2SO_7$, als weiß
schuppig krystallinisches Pulver ab. Aus heißem Wasser kr
stallisirt dieses Salz in großen viereckigen Tafeln; an der Lu
färbt es sich oberflächlich rosenroth; bei 20° löst es sich
13,86 Thln. Wasser. — Erschöpft man die von Chlor befreit
Lösungen, welche beim Behandeln des Caffeïns mit Kaliu
chlorat gewonnen worden sind, mit Aether, so lösen sich
diesem Dimethylalloxan und *Apocaffeïn* (1) auf. Sie lass
sich durch Wasser, welches nur das erstere aufnimmt, leic
von einander trennen. *Dimethylalloxan*, $C_6H_8N_2O_5 + H_2O$ =
$CO=[-N(CH_3)-CO-]_2=C(OH)_2 . H_2O$, besteht aus großen klare
meist sechsseitigen Tafeln, die sich schon bei 100° unter Au
blähung und Braunfärbung zersetzen; sie färben die Haut, Ho
und Leinewand roth, und zeigen mit Eisenvitriol und Ammonia
intensive Indigfärbung. Im Vacuum oder über Schwefelsäu
gehen sie in wasserfreies *Dimethylalloxan*, $C_6H_8N_2O_5$, über, ei
gelbliches Pulver, welches sich mit Wasser sofort in das Hydr
zurückverwandelt. — Das *Apocaffeïn*, $C_7H_7N_3O_5$, bei dies
Reaction nach der Gleichung: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + O_2$ =
$C_7H_7N_3O_5 + CH_3NH_2$ entstanden, giebt bei mehrstündige
Erhitzen mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung nur *Caffu
säure*: $C_7H_7N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_6H_9N_3O_4$ (vgl. JB. f. 188
904, 905). — Nach R. Maly und R. Andreasch ist die i
Lehr- und Handbüchern sich für die *Amalinsäure* findenc
Formel $C_{12}H_{12}N_4O_7$ unrichtig und durch $C_{12}H_{14}N_4O_8$ zu ersetze
In wässeriger Lösung wird Amalinsäure durch Schwefelwasse

(1) JB. f. 1881, 904; vgl. diesen Bericht, S. 1088.

stoff zu *Dimethyldialursäure* reducirt : $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2S = S + 2C_6H_8N_2O_4$, welche sich sehr leicht durch Oxydation in jene Verbindung zurückverwandelt. Fügt man zu wässeriger Lösung von Dimethyldialursäure eine solche von Dimethylalloxan, so vereinigen sich beide zu *Amalinsäure*, $C_6H_8N_2O_4 + C_6H_6N_2O_5 = C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O$, und zwar verläuft dieser Vorgang völlig quantitativ. — Kocht man Amalinsäure mit Wasser mehrere Stunden unter Luftzutritt, so entsteht aus ihr unter Kohlensäureentwickelung *Dimethyloxamid* : $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O + 3O = 2(C_4H_8N_2O_2) + 4CO_2$. — Hiernach geben Maly und Andreasch für *Dimethyldialursäure* die Formel : $CO{=}[-N(CH_3)-CO-]_2{=}CH(OH)$ und für *Amalinsäure* die folgende : $CO{=}[-N(CH_3)-CO-]_2{=}C(OH)-C(OH){=}[-CO-N(CH_3)-]_2{=}CO$. — Aus *Theobromin* (3 Mol.) entstehen durch Kaliumchlorat (2 Mol.) und Salzsäure (1) *Monomethylalloxan*, dessen Kaliumhydrosulfitverbindung die Zusammensetzung $C_5H_5N_2O_4SO_3K . H_2O$ besitzt, und *Apotheobromin*, eine in kaltem Wasser wenig lösliche, bei 185° schmelzende Verbindung. — Wird Schwefelwasserstoff in die mit Kaliumchlorat behandelte Theobrominlösung geleitet, so scheiden sich glänzende Schuppen von *Dimethylalloxantin*, $C_{10}H_{10}N_4O_8$, der Amalinsäure des Theobromins, ab. Sie färben sich mit Alkalien violett, mit Ammoniak roth und sind in Aether und Alkohol schwer löslich.

C. Schotten (2) erhielt *Conylurethan*, $C_8H_{16}N-CO_2C_2H_5$, durch Einwirkung überschüssigen Chlorkohlensäureäthers auf *Coniin* bei Gegenwart wässerigen Kalihydrats, als angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 145°. Es ist in Wasser und in Salzsäure nicht löslich; von letzterer wird es bei 100° in Coniin, Chloräthyl und Kohlensäure zerlegt. Gegen Alkalien, Ammoniak, Coniin, Anilin und Piperidin zeigt sich das Urethan ungemein beständig. Bei der Destillation desselben über Phosphorsäureanhydrid bildet sich ein noch nicht untersuchter Kohlenwasserstoff. In gut gekühlter rauchender Salpetersäure löst sich das Urethan unter schwacher Gasentwickelung auf.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1088. — (2) Ber. 1882, 1947.

Aus dieser Lösung scheidet sich nach einiger Zeit bei Zusatz von Wasser eine ölige *Säure* ab, welcher Schotten die Formel $C_7H_{14}O_2N{-}CO_2C_2H_5$ zuschreibt. Ihre *Salze* sind leicht zersetzlich; in dem *Silbersalz* wurden 31,4 bis 34,4 Proc. Silber gefunden. Erhitzt man diese Säure mit Salzsäure auf 100°, so zerfällt sie in Kohlensäure, Chloräthyl und eine *Säure* $C_7H_{15}O_2N$, die indessen bis jetzt noch nicht isolirt worden ist. Sie wird ihrer wässerigen Lösung durch Aether nicht entzogen; ihr *salzs. Salz*, $C_7H_{15}O_2N \cdot HCl$, krystallisirt in großen Prismen und dreht in wässeriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; das leicht lösliche *Chloroplatinat* besteht aus langen Nadeln. Bei der Destillation des Kalksalzes bilden sich Kohlenwasserstoffe und eine gegen 270° siedende, in Wasser lösliche Base. — Das salzs. Salz der Säure $C_7H_{15}O_2N$ besitzt keine giftigen Eigenschaften.

A. W. Hofmann (1) fand die Angaben Wertheim's (2) bezüglich der Zusammensetzung des *Conydrins*, $C_8H_{17}NO$, bestätigt; dagegen nicht diejenigen, nach denen aus Conydrin durch Phosphorsäureanhydrid sich Coniin bilden soll; das hierbei und bei Einwirkung concentrirter Salzsäure erzeugte basische Oel besteht aus einem, allerdings nach Coniin riechenden, Gemenge noch nicht untersuchter Substanzen. — Conydrin liefert ein krystallisirendes salzs. Salz und Benzoylderivat; ersteres ist zerfließlich.

O. Döbner und W. v. Miller (3) beschreiben einige Salze und Derivate des *Chinaldins* (Methylchinolin) (4). Das *Pikrat*, $C_{10}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in hellgelben Krystallen und ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich; das saure *Chromat*, $2\,C_{10}H_9N \cdot Cr_2O_7H_2$, besteht aus langen, gelbrothen, sehr schwer löslichen Nadeln. Gegen Chromsäure zeigt sich Chinaldin äußerst beständig; durch concentrirte Salpetersäure (10 Thle. vom spec. Gewicht 1,4) wird es zu einer bei 219 bis 220° schmelzenden *Nitrochinolincarbonsäure*, $C_{10}H_6N_2O_4$

(1) Ber. 1882, 2313. — (2) JB. f. 1868, 436. — (3) Ber. 1882, 3075. — (4) JB. f. 1881, 923.

= $C_9H_5(NO_2)N(COOH)$, oxydirt, welche in kaltem Wasser schwer löslich ist und ein farbloses, krystallinisches, schwer lösliches *Silbersalz*, $C_{10}H_5AgN_2O_4$, liefert. Kaliumpermanganat dagegen führt das Chinaldin in *Acetylanthranilsäure* (1), $C_6H_4(COOH, NHCOCH_3)$, über. Gegen salpetrige Säure verhält sich Chinaldin wie eine tertiäre Base; seine Constitution wird nach Döbner und v. Miller durch die Formel C_6H_4=[-N=, -CH=CH-]≡C-CH_3 ausgedrückt.

Derselben erste Mittheilung (2) über das *Chinaldin* ist von de Becchi besprochen worden (3).

A. Ladenburg's (4) Abhandlung über die *mydriatisch wirkenden Alkaloïde* (5) ist jetzt auch anderen Orts publicirt worden.

Auf Bemerkungen Desselben (6) zur Geschichte des *Atropins* sei verwiesen, ebenso auf solche von K. Kraut (7) zur Geschichte des *Tropins*.

L. Pesci (8) beschrieb die Gewinnung von *Atropin* aus Datura Stramonium, ohne jedoch bemerkenswerth Neues zu bringen. Dieses Atropin hat Er in *Apoatropin* (9) übergeführt, dessen *Goldsalz*, $C_{17}H_{21}NO_2 . AuCl_4H$, bei 106 bis 108° schmilzt. — Derselbe (10) unterwarf das *Hydroapoatropin*, $C_{17}H_{23}NO_2$, eine aus Apoatropin mittels Natriumamalgam gewonnene Verbindung, in neutral gehaltener Lösung der Einwirkung von Kaliumpermanganat und gewann so eine neue Base, das *Homoapoatropin*, $C_{16}H_{21}NO_2$, eine geruch- und farblose Flüssigkeit, deren wässerige Lösung stark alkalische Reaction und intensiv bitteren Geschmack besitzt. Homoapoatropin löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform; es zieht Kohlensäure begierig an unter Bildung einer weifsen krystallisirenden Substanz von der Zusammensetzung $(C_{16}H_{21}NO_2)_2CO_2$. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{21}NO_2) . PtCl_6H_2$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag;

(1) JB. f. 1880, 842; f. 1881, 501. — (2) JB. f. 1881, 923. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 303. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 33. — (5) JB. f. 1881, 946. — (6) Ber. 1882, 133. — (7) Ber. 1882, 462. — (8) Gazz. chim. ital. **12**, 39. — (9) JB. f. 1881, 949. — (10) Gazz. chim. ital. **12**, 285.

das *Goldsalz*, $C_{16}H_{21}NO_2 . AuCl_4H$, krystallisirt in durchsichtigen gelben Lamellen, das *Sulfat*, $(C_{16}H_{21}NO_2)_2 . H_2SO_4 . x H_2O$, in langen verwitternden Nadeln. Das *chlorwasserstoffs. Salz* bildet Nadeln, das *Chloropalladiat*, $(C_{16}H_{21}NO_2)_2 . PdCl_6H_2$, rothgelbe Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt Homoapoatropin keine Farbenreaction. Der Rückstand, der beim Verdampfen seiner Lösung in rauchender Salpetersäure hinterbleibt, färbt sich mit alkoholischem Kali blutroth. Mit den üblichen Alkaloïdreagentien giebt die Homoverbindung weifse oder gelbe zum Theil krystallinische Niederschläge. — *Hydroapoatropin* $C_6H_5-CH(CH_3)-CO-(C_8H_{14}NO)$, zerfällt in alkalischer Lösung sehr leicht in Tropin und Hydratropasäure. — Später theilt Derselbe mit (1), dafs dem *Homoapoatropin*, da es durch Barytwasser in Hydratropasäure, $C_9H_{10}O_2$, und *Tropigenin* $C_7H_{13}NO$ (2), gespalten wird, die Formel $C_6H_5CH(CH_3)CO(C_7H_{12}NO)$ zukomme. — Die oben citirte Arbeit Desselben über *Apoatropin* ist sodann auch anderen Orts (3) veröffentlicht worden.

O. Lüdecke (4) hat die Krystallmessungen von *Atropin (Daturin)*- und von *Hyoscyaminplatinchlorid* ausführlicher veröffentlicht (5).

H. Duquesnel (6) zieht, um krystallisirtes *Hyoscyamin* darzustellen, die zerstofsenen Bilsensamen mit kochendem Weingeist, dem für 1000 Thle. Same 1/2 Thl. Weinsäure zugesetzt ist, aus; destillirt vom Auszuge den Alkohol ab und schüttelt den aus zwei Schichten bestehenden Rückstand (die grüne ölige Schicht enthält das meiste Alkaloïd) andauernd mit verdünnter Schwefelsäure. Die schwefels. Lösungen werden mit Kaliumdicarbonat beinahe gesättigt, filtrirt, zur Syrupconsistenz eingedampft und hierauf mit Alkohol versetzt. Die filtrirte alkoholische Lösung wird wiederum concentrirt, mit überschüssigem

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 329. — (2) Vgl. diesen Bericht, S. 1095. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 279. — (4) Zeitschr. Kryst. **6**, 267, 268. — (5) JB. f. 1881, 949. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 766; Chem. Centr. 1882, 721 (Ausz.).

Kaliumcarbonat versetzt und mit Chloroform extrahirt. Den filtrirten Chloroformlösungen entzieht Er das Alkaloïd mit verdünnter Schwefelsäure; die sauren Lösungen werden mit Thierkohle entfärbt, zur Syrupsconsistenz gebracht und mit kohlens. Kalk versetzt. Nach dem Trocknen entzieht man der Masse das Alkaloïd durch Chloroform und läfst dieses unter Zusatz von rectificirtem Toluol verdunsten.

Nach G. Merling (1) wird *Tropin* durch alkalisches Kaliumpermanganat, welches indessen nicht im Ueberschufs angewendet werden darf, zu Kohlensäure und *Tropigenin,* $C_7H_{13}NO = (C_7H_{12}O)NH$, oxydirt. Letzteres kann seiner wässerigen Lösung nicht durch Aether entzogen werden; um es rein zu erhalten, mufs man die Lösung des salzs. Salzes mit der gerade hinreichenden Menge Silberoxyd zersetzen und das Filtrat vom Chlorsilber im luftverdünnten Raume und unter Anwendung eines Wasserstoffstromes bis zur Trockne destilliren. Aus dem Rückstand sublimirt bei 100° im Vacuum das Tropigenin in harten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 161°. Es ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwierig löslich; beim Einleiten von Kohlensäure in seine alkoholische Lösung scheidet sich das *Carbonat,* $CO_2(C_7H_{13}NO)_2$, als krystallinischer Niederschlag ab. — *Tropigeninchloroplatinat,* $(C_7H_{13}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet wasserfrei leicht lösliche dunkelorangefarbene Nadeln, wasserhaltig ($+ H_2O$) orangegelbe, schnell verwitternde Krystalle. — *Tropigeningoldchlorid*, $(C_7H_{13}NO) . AuCl_4H$, besteht aus goldgelben Blättchen oder Körnern, welche in kaltem Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich sind. — *Nitrosotropigenin,* aus dem salzs. Salz und salpetrigs. Silber dargestellt, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Aether in feinen Nadeln gefällt. — Durch alkoholisches Jodmethyl wird Tropigenin in jodwasserstoffs. Tropin, jodwasserstoffs. Tropigenin und Methyltropinjodid übergeführt: $3 (C_7H_{12}O)NH + 3 CH_3J = (C_7H_{12}O)NCH_3HJ + (C_7H_{12}O)NH . HJ + (C_7H_{12}O)NCH_3 . CH_3J$. — Wendet man zur Oxy-

(1) Ber. 1882, 287; Monit. scientif. [3] **12**, 506.

dation von Tropin Chromsäure oder Chromsäuregemisch an, so entsteht eine zweibasische *Säure*, $(C_6H_{11}N)C_2O_4H_2$, welche bei 220 bis 240° 1 Mol. Kohlensäure verliert und die sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren zu vereinigen vermag. Ihre *Salze* sind sehr leicht löslich und zum Theil unkrystallisirbar. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie eine ölige Base. — Durch Destillation von *Dimethyltropinoxydhydrat* (1) konnte neben harzigen und kohligen Producten nur Trimethylamin und eine in Wasser schwer lösliche *Base* erhalten werden, von der Merling glaubt, dafs sie mit Methyltropin isomer sei. Ihrem in Wasser schwer löslichen *Chloroplatinat* kommt annähernd die Formel $(C_9H_{17}NO . HCl)_2 . PtCl_4$ zu.

Nach A. Ladenburg (2) wird *Tropilen*, $C_7H_{10}O$ (3), durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,38 zu Oxalsäure und *Adipinsäure*, $C_6H_{10}O_4$ (4), oxydirt. — Die Einwirkung von *Brom* auf *Tropidin*, $C_8H_{13}N$ (5), verläuft bei 165°, je nach dem Mengenverhältnifs zwischen den beiden Substanzen, so, dafs sich neben Aethylenbromid und Bromwasserstoff entweder *Dibrommethylpyridin*, $C_6H_5Br_2N$, (1 Mol. bromwasserstoffs. Salz und 3 Mol. Brom) oder *Dibrompyridin* (6), $C_5H_3Br_2N$, (1 Mol. bromwasserstoffs. Salz und 5 Mol. Brom) in vorwiegender Menge bildet. Hiernach ist Tropidin als *Aethylenhydromethylpyridin*, $C_5H_6(C_2H_4)NCH_3$, und *Tropin* als *Hydromethylpyridinäthylalkohol*,

$$C_5H_7(C_2H_4OH)NCH_3 = \begin{array}{l} CH\text{-}N(CH_3)\text{-}CH\text{-}C_2H_4OH \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH\text{-}CH_2\text{-} \quad \text{-}CH_2 \end{array}, \text{ aufzufassen.}$$

— *Dibrommethylpyridin* ist dem Dibrompyridin äufserst ähnlich, nur scheint es einige Grade niedriger wie dieses zu schmelzen.

Derselbe (7) gewann durch vorsichtiges Behandeln geringer Mengen von *Tropin* mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,25 (6 Thln.) neben Oxalsäure einen Salpetersäureäther, das *Nitrotropeïn*, $C_8H_{14}N(ONO_2)$, eine sehr leicht lösliche stark

(1) JB. f. 1881, 954. — (2) Ber. 1882, 1028, 1140. — (3) JB. f. 1881, 954. — (4) JB. f. 1864, 377. — (5) JB. f. 1881, 955. — (6) JB. f. 1879, 407. — (7) Ber. 1882, 1025; vgl. JB. f. 1880, 986.

sische Verbindung, welche in völlig reinem Zustande noch icht dargestellt werden konnte (Schmelzpunkt 48 bis 61°). In lzs. Lösung giebt Nitrotropeïn mit Pikrinsäure, Goldchlorid wie Platinchlorid krystallinische, schwer lösliche Niederschläge; em *Chloroplatinat* kommt die Formel $(C_8H_{14}N_2O_3HCl)_2PtCl_4$. Das Nitrotropeïn destillirt unter schwacher Zersetzung, er ohne Entwickelung salpetriger Säure; sein *jodwasserstoffs. alz*, $C_8H_{14}N_2O_3HJ$, krystallisirt in Prismen. Durch Kali wird itrotropeïn unter Bildung von Salpetersäure zersetzt. — *Phenylacettropeïn*, $C_8H_{14}NO(C_8H_7O)$, wurde von C. F. Roth aus em phenylessigs. Tropin dargestellt; das *bromwasserstoffs. Salz*, $C_{16}H_{21}NO_2 . HBr$, krystallisirt in dünnen hygroskopischen Prismen, das *Sulfat*, $(C_{16}H_{21}NO_2)_2 . SO_4H_2$, in Tafeln, das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{21}NO_2HCl)_2PtCl_4$, in dicken rothgelben Prismen, as *Golddoppelsalz*, $C_{16}H_{21}NO_2 . HCl . AuCl_3$, in gelben glänzenden Blättchen. — *Atrolactyltropeïn (Pseudoatropin)*, $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}NO(C_9H_9O_2)$, aus atrolactins. Tropin dargestellt, schmilzt ei 121°; sein *Golddoppelsalz*, $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$, krystallisirt schwer löslichen Tafeln; das *Pikrat* scheidet sich ölig ab nd erstarrt nach einiger Zeit zu gelben Tafeln; die anderen alze sind leicht löslich und nur schwierig in krystallisirtem ustand zu erhalten. Die mydriatischen Wirkungen des Pseudotropins sind denen des Atropins durchaus analog.

Derselbe (1) hat Seine Untersuchungen über die *lkine* vervollständigt und erweitert (2). — *Chlorwasserstoffs. enzoylpiperäthylalkeïn*, aus Benzoylchlorid und Piperäthylalkeïn ewonnen, besteht aus einer weifsen Krystallmasse; das entprechende *jodwasserstoffs.* Salz, $C_{14}H_{19}NO_2 . HJ$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen; dem bei 100° getrockneten *hloroplatinat* kommt die Formel $C_{14}H_{19}NO_2 . PtCl_6H_2$ zu; das *ikrat* ist ein amorpher Niederschlag. — Das *Goldsalz* von *henylglycolylpiperpropylalkeïn*, $C_{16}H_{23}NO_3 . AuCl_4H$, fällt ölig us und erstarrt nur sehr langsam zu einer krystallinischen lasse. — *Acetylpiperpropylalkeïn-Goldchlorid*, $C_8H_{16}NO(C_2H_3O)$.

(1) Ber. 1882, 1143. — (2) JB. f. 1881, 946.

$AuCl_4H$, ist ein krystallinischer Niederschlag; andere Sal dieses Alkeïns ließen sich in analysirbarem Zustande nicht e halten. — *Cinnamyltriäthylalkeïn-Goldchlorid*, $C_{15}H_{21}NO_2$. A Cl_4H, scheidet sich gleichfalls ölig ab, erstarrt aber sehr ba zu einer krystallinischen Masse; die betreffende Base liefe auch krystallinische, leicht lösliche Salze mit Brom- und Jo wasserstoffsäure. — *Benzoylconyläthylalkeïn* liefert ein schw lösliches *Jodhydrat*, $C_{17}H_{26}NO_2 . HJ$, welches aus Wasser i perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. — *Diäthylpropy alkin-Chlormethyl-Platinchlorid*, $(C_{17}H_{17}NO . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, kr stallisirt gut. — Beim Erhitzen mit *rauchender Jodwasserstoj säure* und *Phosphor* auf 140 bis 150° gehen die *Alkine* in saue stofffreie *Alkinjodüre* (1) über, z. B. Piperpropylalkin, $C_8H_{17}N($ in *Piperpropylalkinjodür*, $C_8H_{19}NJ_2$, oder wahrscheinlicher C_8H NJ_2, eine Verbindung, die in farblosen, in kaltem Wasser schw löslichen Prismen krystallisirt; das entsprechende *Goldsal* $C_8H_{17}NCl_2 . AuCl_3$, scheidet sich ölig aus und erstarrt alsdan zu langen Blättern. — *Piperäthylalkinjodür*, $C_7H_{17}NJ_2$, od wahrscheinlicher $C_7H_{15}NJ_2$, liefert ein in gelbrothen verfilzte Nadeln krystallisirendes *Chloroplatinat*, $(C_7H_{17}NJCl)_2 . PtCl_4$, od $(C_7H_{15}NJCl)_2 . PtCl_4$. — *Triäthylalkinjodür*, $C_6H_{17}NJ_2$ oder C_6H NJ_2, krystallisirt in glänzenden Blättchen oder wohlausgebildete Prismen. — Ferner beschreibt Ladenburg eine Reihe vo Versuchen, die Er angestellt hat, um aus den Alkinen *Alkidi* zu erhalten, Verbindungen also, die sich zu jenen gerade verhalten würden wie Tropidin zu Tropin (2). *Piperpropylalki* $C_8H_{17}NO$, zeigt sich gegen rauchende Salzsäure und conce trirte Schwefelsäure beständig; durch Jodwasserstoff und Pho phor wird es bei 170 bis 180° in *Propylpiperidin*, $C_8H_{17}N$ übergeführt; *Triäthylalkin*, $C_6H_{15}NO$, geht letzteren Falls i *Triäthylalkidin (Vinyldiäthylamin)*, $C_6H_{13}N = C_2H_3N(C_2H_5)$ über; das entsprechende *Goldsalz*, $C_6H_{13}N . AuCl_4H$, krystallisi in goldgelben Prismen vom Schmelzpunkt 138 bis 140°. — Ar

(1) Vgl. JB. f. 1881, 950. — (2) JB. f. 1879, 822; f. 1880, 992; 1881, 955.

Piperpropylalkinjodür entsteht bei Destillation eine bei 300 bis 315° siedende Base von der Zusammensetzung eines *Propylendipiperidins*, $C_{13}H_{26}N_2$; ihr *Goldsalz*, $C_{13}H_{26}N_2 . 2 AuCl_4H$, und ihr *Chloroplatinat*, $C_{13}H_{26}N_2 . PtCl_6H_2$, sind beide krystallinisch. — Aus Triäthylalkinjodür konnte durch Behandeln mit Silberoxyd und Destillation des jodfreien Productes ein *Aethentetrāthyldiamin*, $C_2H_4N_2(C_2H_5)_4$, erhalten werden; das *Goldsalz* desselben, $C_{10}H_{24}N_2 . 2 AuCl_4H$, ist schwer löslich.

Nach C. F. Roth (1) wirken *secundäre Basen* auf das *Glycerinmonochlorhydrin* unter Bildung von Basen ein, welche tertiär sind und außerdem die Eigenschaften eines zweiatomigen Alkohols besitzen. Er nennt dieselben *Glycoline* (2). — *Piperpropylglycolin*, $C_8H_{17}NO_2$, krystallisirt aus Aether in seideglänzenden Blättchen; in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol löst es sich leicht; sein *chlorwasserstoffs. Salz* entsteht bei 6- bis 8stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Piperidin und Monochlorhydrin. Das *Goldsalz*, $C_8H_{17}NO_2 . AuCl_4H$, krystallisirt in gelben, glanzlosen Nadeln, das *bromwasserstoffs.* Salz, $C_8H_{17}NO_2 . HBr$, in farblosen, grofsen Tafeln. Mit Säurechloriden konnten aus diesem Glycolin Aether nicht erhalten werden. — *Diäthylpropylglycolin* (aus Diäthylamin und Monochlorhydrin bei 100°), $C_7H_{17}NO_2$, besteht aus einem farblosen, dickflüssigen Oel, welches bei 233 bis 235° übergeht; sein *Chloroplatinat*, $(C_7H_{17}NO_2HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in rothgelben Täfelchen. In ätherischer Lösung reagirt Benzoylchlorid auf dieses Glycolin unter Bildung eines chlorwasserstoffs. *Benzoyldiäthylpropylglycolins*. Das freie Glycoleïn ist eine fast farblose dickfliefsende Flüssigkeit, deren *Pikrat*, $C_{14}H_{21}NO_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, glänzende, gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Krystallblätter bildet. — *Dimethylpropylglycolin*, $C_5H_{13}NO_2$ (aus Dimethylamin und Monochlorhydrin), siedet bei 216 bis 217°; sein *Chloroplatinat*, $(C_5H_{13}NO_2)_2 . PtCl_6H_2$, wird aus concentrirter Lösung durch Alkohol-Aether in Form amorpher gelber Flocken

(1) Ber. 1882, 1149. — (2) Die Ester der Glycoline werden als *Glycoleïne* bezeichnet; vgl. JB. f. 1881, 946.

abgeschieden. Mit Benzoylchlorid giebt dieses Glycolin ein *Dibenzoyl-Dimethylpropylglycolin*, dessen *Pikrat*, $C_5H_{11}(C_6H_5CO)_2NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus heifsem Wasser in gelben Blättchen krystallisirt. — Hieraus schliefst Roth, den Propylglycolinen komme die allgemeine Formel $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2=(R)_3$ zu.

Nach Chastaing (1) vereinigt sich 1 Aeq. *Morphin* mit 1 Aeq. von Kali, Natron, Baryt und Kalk zu Salzen, die im Vacuum aus ihren Lösungen mit 2 Aeq. Wasser krystallisiren. — Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 verwandelt bei 100° Morphin in eine *Säure*, $C_{10}H_9NO_9$, deren Baryum- und Bleisalz mit 4 Mol. Wasser krystallisiren und welche ihrerseits durch concentrirte Salpetersäure bei 100° in *Pikrinsäure* übergeführt wird. — 1 Liter Wasser löst bei 0° nur Spuren von krystallisirtem Morphin; bei 10° 0,1 g; bei 20° 0,2 g; bei 40° 0,4 g; bei 100° 2,17 g. Die Menge (p) Morphin, welche bei t° von 1 Liter Wasser aufgenommen wird, kann nach Chastaing durch die Gleichung $p = \frac{t^2}{c}$ gefunden werden; für t = 45 bis 55° ist c = 47, für t = 56 bis 100° ist c = 46 zu setzen.

J. U. Lloyd (2) bestimmte die *Löslichkeit* des in den Vereinigten Staaten von Nordamerika officinellen *Morphinacetats* und *-sulfats* in Wasser und Alkohol. — Auf Löslichkeitsbestimmungen verschiedener *Morphinsalze* von D. B. Dott (3) sei verwiesen.

E. Grimaux (4) hat Seine Versuche über *Morphinäther* (5) nochmals veröffentlicht.

E. v. Gerichten und H. Schrötter (6) erhielten durch Destillation der den *Aethyljodidverbindungen* von *Codeïn*, *Bromcodeïn* und *Codäthylin* (7) entsprechenden Ammoniumbasen *Aethocodeïn*, *Aethobromcodeïn* und *Aethocodäthylin*. Aus diesen,

(1) Compt. rend. 94, 44. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 12, 1086. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 12, 252, 401; vgl. JB. f. 1881, 931. — (4) Ann. chim. phys. [5] 27, 273. — (5) JB. f. 1881, 929. — (6) Ber. 1882, 1484, 2179; Monit. scientif. [3] 12, 204; vgl. JB. f. 1881, 931. — (7) JB. f. 1881, 929.

nicht näher untersuchten, Körpern wurden nun Jodmethylverbindungen und hieraus von neuem Ammoniumbasen dargestellt, welche bei der Destillation in *Methyläthylpropylamin* (partiell auch in Methylpropylamin und Aethylen) und stickstofffreie, zum Phenanthren in naher Beziehung stehende Substanzen zerfielen. Die folgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen den Anfangs- und Endgliedern dieser Reactionsreihen:

Codeïn	$C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)$	giebt	$C_{14}H_7O(OCH_3)$	(Schmelzp. 65°)
Bromcodeïn	$C_{17}H_{16}BrNO(OH)(OCH_3)$	„	$C_{14}H_6BrO(OCH_3)$	(„ 121-122°)
Codäthylin	$C_{17}H_{17}NO(OH)(OC_2H_5)$	„	$C_{14}H_7O(OC_2H_5)$	(„ 59°).

Die Verbindung $C_{15}H_{10}O_2$ (aus Codeïn) krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, ist fast ohne Zersetzung destillirbar und in Säuren, Alkalien und Wasser unlöslich. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert sie *Phenanthren*. Die entsprechende bromhaltige Substanz aus Bromcodeïn, $C_{15}H_9BrO_2$, besteht gleichfalls aus langen farblosen Nadeln; durch Phosphorpentachlorid bildet sich aus ihr ein bei 180 bis 270° schmelzendes Product; durch Chromsäure wird sie zu einem chinonartigen, noch nicht näher untersuchten Körper oxydirt. — Das aus Codäthylin erhaltene stickstofffreie Spaltungsproduct, $C_{16}H_{12}O_2$, ähnelt in seinem Verhalten den vorher beschriebenen Substanzen; es liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° Jodäthyl, mit Salzsäure auf 200° Chloräthyl, neben zum Theil harzigen, zum Theil krystallisirenden Verbindungen. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht aus ihm Phenanthren. — *Methyläthylpropylaminchloroplatinat*, $[(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)N]_2 . PtCl_6H_2$, (s. oben) krystallisirt in langen orangegelben Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösen. — *Aethocodäthylin-Jodmethyl*, $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3 . CH_3J$, krystallisirt aus Alkohol in sternförmig vereinigten Nadeln oder in derben Prismen.

E. v. Gerichten's Untersuchung über das *Codeïn* (1) ist auch an einem anderen Orte publicirt worden (2).

(1) JB. f. 1881, 931. — (2) Monit. scientif. [3] 12, 201.

D. B. Dott (1) zeigte, daſs die *Methylmorphine*, welche bei Einwirkung von *Jodmethyl* einmal auf *Morphinnatrium*, das andermal auf *Morphinkalium* entstehen, sowohl unter einander als auch mit *Codeïn* identisch, und entgegengesetzte Angaben von Hesse irrthümlich sind (2). Für das *chlorwasserstoffs. Salz* des künstlichen *Codeïns* wurde $(\alpha)_D = -109{,}9$, für das des natürlichen $(\alpha)_D = -111{,}6$ gefunden. — Nach O. Hesse (3) ist ein von Ihm als *β-Methylmorphin* beschriebenes, aus Morphinkalium und Jodmethyl erhaltenes Alkaloïd ein *Dimethylmorphinäther*, $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)_2$, dessen *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3 . HCl . 2 H_2O$, sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner, schnell in dunkelviolett übergehender Farbe löst; wohingegen reines chlorwasserstoffs. Codeïn eine farblose Lösung giebt.

E. v. Gerichten (4) hat Seine Untersuchungen über das Cotarnin und dessen Derivate fortgesetzt (5). — *Methylbromtarconiumjodid*, $C_{11}H_8BrNO_3 . CH_3J$, durch Erwärmen von Bromtarconin mit überschüssigem Jodmethyl erhalten, krystallisirt in langen gelben Nadeln, die bei 170° braun werden, bei 203 bis 204° schmelzen und sich hierbei wesentlich in Jodmethyl und Bromtarconin zersetzen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_8BrNO_3 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; *Methylbromtarconiumoxydhydrat* selbst hinterbleibt bei vorsichtigem Verdunsten seiner stark alkalischen Lösungen in Form kleiner, orangerother Nadeln. — *Aethylbromtarconiumjodid*, $C_{11}H_8BrNO_3 . C_2H_5J$, krystallisirt in langen glänzenden lichtgelben Nadeln, die sich bei 205 bis 206° unter Schmelzung zersetzen; das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_8BrNO_3 . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4$, besteht aus feinen Nadeln. — Die Jodide höherer Alkohole vereinigen sich nur schwer mit Bromtarconin; *Amylbromtarconiumjodid* krystallisirt in gelben, zu Drusen vereinigten Nadeln. — *Methylbromtarconinsäure*, $C_{11}H_{10}BrNO_3 . 2 H_2O$, entsteht neben Form-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 1009. — (2) JB. f. 1881, 929, 931. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 1029. — (4) Ann. Chem. **212**, 165 bis 202; Monit. scientif. [3] **12**, 195. — (5) JB. f. 1881, 932.

aldehyd beim Erhitzen des Methyltarconiumjodids oder -oxydhydrats mit Natronlauge oder Barytwasser; im letzteren Falle scheidet sich das schwere gelbe Baryumsalz der neuen Säure aus. Dieselbe krystallisirt in kurzen gelben glänzenden spröden Prismen vom Schmelzpunkt 223°; bei 100° wird sie wasserfrei; in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, ebenso in Aether; gegen Pflanzenfarben verhält sie sich indifferent; sie bildet sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze. Das *chlorwasserstoffs. Salz* krystallisirt in Nadeln oder Prismen, das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{10}BrNO_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, in feinen gelben Nadeln. Das *Natriumsalz* färbt sich beim Erhitzen zuerst roth und zersetzt sich dann unter Entwickelung von Pyridingeruch. Das *Kupfersalz*, $(C_{11}H_9BrNO_3)_2Cu$, ist nach dem Trocknen bei 100° eine hellgrüne, krystallinische, in Essigsäure unlösliche Masse. — *Aethylbromtarconinsäure*, $C_{12}H_{12}BrNO_3 . 2 H_2O$, besteht aus feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 223 bis 225° und verhält sich der vorher beschriebenen Säure ganz ähnlich. Beim 4- bis 5stündigen Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 160° gehen beide in *Tarconsäure*, $C_{10}H_7NO_3$, über, die eine unter Abspaltung von Chlormethyl, die andere unter solcher von Chloräthyl und von Bromwasserstoff: $C_{11}H_{10}BrNO_3 + HCl = C_{10}H_7NO_3 + CH_3Cl + BrH$; $C_{12}H_{12}BrNO_3 + HCl = C_{10}H_7NO_3 + C_2H_5Cl + BrH$. Bei dieser Reaction scheiden sich braungelbe, glänzende Prismen von *chlorwasserstoffs. Tarconsäure*, $C_{10}H_7NO_3 . HCl$, ab, die sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, in kohlens. Natron und in Natronlauge leicht lösen. Beim Concentriren seiner wässerigen Lösung verändert sich dieses salzs. Salz. — Nach v. Gerichten's jetzigen Angaben kommt dem *Tarnin* entweder die Formel $C_{22}H_{16}N_2O_7 . 4 H_2O$ oder diejenige $C_{11}H_9NO_4 . 1,5 H_2O$ zu. Das *Chloroplatinat*, welches aus ihm gewonnen werden kann, besitzt die Zusammensetzung $(C_{11}H_9NO_4HCl)_2PtCl_4$; aus heifsen Lösungen wurde einmal ein Salz $(C_{22}H_{18}N_2O_8HCl)_2PtCl_4$ erhalten. — *Chlorwasserstoffs. Cupronin*, $C_{20}H_{18}N_2O_6 . HCl$, krystallisirt in kupferglänzenden Nadeln. Cupronin selbst ist ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Sodalösung und in Natron-

lauge mit tiefbrauner Farbe auflöst. — Bei der Bildung von *Nartinsäure (Nartin)*, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, wurde auch das Auftreten von Kohlenoxyd beobachtet. — Auf die detaillirte Beschreibung des Verhaltens dieser Verbindungen gegen verschiedene Reagentien und auf Betrachtungen über die Constitution des *Bromtarconins* und des *Cotarnins* sei verwiesen.

H. Goldschmidt (1) theilte mit, dafs bei der Destillation von *Strychnin* über der 10fachen Menge Aetzkali chinolinartig riechende Verbindungen und ein Körper sich bilden, aus dem durch Säuren *Indol* zu entstehen scheint.

S. Scichilone und O. Magnanimi (2) isolirten aus dem zwischen 160 und 300° siedenden Producte der Destillation von *Strychnin* mit *Zinkstaub* eine bei 173° siedende *Base*, C_7H_9N, ferner eine von Ihnen *γ-Lutidin* genannte Substanz, die bei 273° siedet, und aufserdem eine zwischen 240 bis 250° übergehende basische Verbindung. Auf die Beschreibung der Reactionen dieser zwei letzterwähnten, quantitativ nicht untersuchten Körper sei verwiesen.

W. A. Shenstone's (3) Arbeit über die *Alkaloïde* von *Nux vomica* wurde bereits besprochen (4).

O. Hesse (5) fand in einer als *China caprea* bezeichneten Rinde eine von Ihm *Hydrocinchonin* genannte Base $C_{19}H_{24}N_2O$, welche bei 256° schmilzt und ein amorphes *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot PtCl_6H_2 \cdot 2H_2O$, bildet. — Aus den Mutterlaugen von Conchininsulfat isolirte Hesse ein *Hydroconchinin*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2^1/_2H_2O$, welches bezüglich seiner Eigenschaften ganz dem von Forst und Böhringer (6) beschriebenen *Hydrochinidin* gleicht, mit diesem aber nach Hesse deshalb nicht identisch ist, weil sein Sulfat einen anderen Habitus zeigt (feine weifse Nadeln) als wie das jener Base. Dem gegenüber

(1) Ber. 1882, 1977. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 444. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 164. — (4) JB. f. 1881, 560. — (5) Ber. 1882, 854; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 904; Monit. scientif. [3] **12**, 534. — (6) JB. f. 1881, 940.

C. Forst und Chr. Böhringer (1) darauf aufmerk-
ſs Sie aus dem verschiedensten Material (Chinidinsulfat,
inside insulfat) immer nur dasselbe Hydrochinidin zu gewinnen
hten und daſs dessen Sulfat bei schnellem Krystallisiren
lverig, undeutlich krystallinisch, anderenfalls aber in
Krystallen (+ 12 Mol. Wasser) abscheide. Sie be-
en auſserdem das *salzs. Salz*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . HCl$ (harte,
tische Tafeln), das *Hydrobromat*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . HBr$ (spröde
en), das saure *Hydrojodat*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . 2HJ . 3H_2O$
gelbe, flächenreiche Krystalle), das neutrale *Tartrat*,
$H_{26}N_2O_2) . C_4H_6O_6 . 2H_2O$ (breite, glänzende Prismen),
ure *Tartrat*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . C_4H_6O_6 . 3H_2O$ (schwer lös-
weiſse, dünne Nadeln), das *Sulfocyanat*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . HCNS$
ende Nadeln), das *Benzoat*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . C_7H_6O_2$ (tafel-
Krystalle) und das *Salicylat*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . C_7H_6O_3$ (glas-
nde, sechsseitige Tafeln). Forst und Böhringer fan-
ydrochinidin in jedem von Ihnen untersuchten Chinidin-
. — *Chinidinbenzoat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_7H_6O_2 . H_2O$, bildet
Krystalle. — *Chinidin* und *Hydrochinidin* liefern bei der
ation Chininsäure und beim Erhitzen mit Salzsäure auf
is 150° Chlormethyl und ein Apochinidin. — Aus den
rlaugen von Chininsulfat gewann Hesse *Hydrochinin*,
$_6N_2O_2$. Es schmilzt bei 168°, wird bei 120° wasserfrei und
gegen Ammoniak und Chlor dasselbe Verhalten wie Chinin,
er beständiger wie dieses gegen Kaliumpermanganat in
Lösung. Das *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . PtCl_6H_2$
O, ist ein gelber, nach und nach krystallinisch werden-
iederschlag; das *Tartrat*, $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2 . C_4H_6O_6 . 2H_2O$,
farblose Prismen, das *Sulfat*, $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2 . SO_4H_2 . 2H_2O$,
se, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, deren Lö-
die Ebene des polarisirten Lichtes etwas schwächer

) Ber. 1882, 1656. Hierzu bemerkt Hesse, Ber. 1882, 3008, daſs Er
wegs der Verschiedenheit der Sulfate wegen auch die in Rede stehen-
sen für verschieden halte und zeigt, daſs je nach den Bedingungen,
conchininsulfat verschiedene Form und Zusammensetzung besitzt.

nach links dreht wie die von Chininsulfat. — Ferner [illegible] Hesse mit, dafs nach J. A. Tod's Beobachtungen *Ho[illegible]chinin* (1), $C_{19}H_{22}N_2O_2$, sich in China cuprea bis zu 0,3 P[illegible] findet. Es krystallisirt aus wasserhaltigem Aether in Pri[illegible] (+ $2H_2O$) oder in Blättchen (+ H_2O), schmilzt bei 177° [illegible] ist in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer lö[illegible] Gegen Schwefelsäure sowie gegen Chlor und Ammoniak ver[illegible] es sich wie Chinin selbst. Das *Tartrat* krystallisirt in sch[illegible] löslichen Nadeln, das *Sulfat*, $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2 . SO_4H_2 . 6H$[illegible] in schwer löslichen, schnell verwitternden kurzen Prismen. [illegible] *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . PtCl_6H_2 . H_2O$, wird als ge[illegible] krystallinischer Niederschlag erhalten. — Endlich beschr[illegible] Hesse ein flüchtiges, flüssiges Alkaloïd, das *Cincholin*, de[illegible] Sulfat sich auch in den Chininsulfatlaugen vorfindet. Die l[illegible]teren werden mit Seignettesalz und mit Rhodankalium vers[illegible] so lange ein Niederschlag entsteht; den alkalisch gemacht[illegible] Filtraten entzieht man durch Aether die Alkaloïde, um sie d[illegible] im Dampfstrom zu destilliren. Versetzt man die ätherische [illegible]sung der übergegangenen Basen mit ätherischer Oxalsäu[illegible]lösung, so scheidet sich *Cincholinoxalat* als kleisterartige M[illegible] aus, die sich bald in glänzende Blättchen verwandelt. D[illegible] *freie Base* ist ein blafsgelbes, eigenthümlich riechendes des[illegible]lirbares Oel, wird von Chlorkalk nicht gefärbt und giebt ein [illegible] quadratischen Blättchen krystallisirendes *salzs. Salz*.

Nach E. B. Stuart (2) läfst sich *Chinin* neben selbst d[illegible] 1000fachen Menge *Morphin* als Chininjodosulfat *(Herapat[illegible]* nachweisen.

E. J. Maumené (3) behauptet, die *Synthese des Ch[illegible]* mittelst des von Ihm (4) entdeckten NH_2 ausgeführt zu hab[illegible]

Zd. H. Skraup's (5) Arbeiten über *Chinin* und *Chin[illegible]* sind von de Becchi besprochen worden (6).

(1) Paul und Cownley, JB. f. 1881, 944; vgl. auch diesen Bericht, S. 1107. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 12, 1016. — (3) Compt. rend. 9[illegible], 968. — (4) Siehe diesen JB. S. 238 f. und 469. — (5) JB. f. 1879, 796, 8[illegible] f. 1881, 938. — (6) Monit. scientif. [3] 12, 805.

C. H. Wood und E. L. Barret (1) theilen im Anschlufs
n die Beobachtungen von Whiffen (2) über das *Ultrachinin*
it, dafs Sie in der Rinde von Cinchona cuprea niemals ein
eues Alkaloïd aufzufinden vermochten; dafs sich aber bei der
blichen Extraction dieser Rinde sehr häufig eine in Aether
elativ schwer lösliche Verbindung anscheinend gleicher Theile
on *Chinin* und *Chinidin* bilde. Diese Verbindung scheidet sich
uch aus, wenn man ätherische Lösungen von Chinidin mit
olchen von Chinin vermischt; auf Bemerkungen von D. Ho-
ard (3) hierzu und auf eine Erwiderung von Wood und
Barret (4) sei verwiesen.

D. Howard und J. Hodgkin (5) untersuchten eine aus
Buccaramanga, Santander, stammende sehr dichte und harte
Rinde von China cuprea und fanden in derselben neben wech-
elnden Mengen von Chinin ein mit diesem wahrscheinlich iso-
neres Alkaloïd, welches von Ihnen *Homochinin* genannt wird
nd mit dem von Arnaud aus der nämlichen Rinde gewonnenen
Cinchonamin (6) nicht identisch ist. 100 ccm Aether lösen bei
2° 0,57 g, 100 ccm 90 procentiger Alkohol 7,64 g Homochinin.
Das *Sulfat* krystallisirt in kurzen Nadeln mit, wie es scheint,
5 Mol. Krystallwasser; seine saure Lösung fluorescirt. Das
Oxalat, dem des Chinidins sehr ähnlich, ist selbst in heifsem
Wasser schwer löslich; das *chlorwasserstoffs.*, *salpeters.* und *jod-
wasserstoffs.* Salz lösen sich sehr leicht und scheiden sich aus
concentrirten Lösungen ölig aus; das *Chloroplatinat* wird erst
bei 140° wasserfrei und hat dann denselben Platingehalt wie
das entsprechende Chininsalz. Mit Chlor und Ammoniak giebt
Homochinin keine grüne Färbung; seine 5 procentige Lösung
n 90 procentigem Alkohol zeigt eine Drehung von — 158°; die
5 procentige wässerige Lösung des neutralen Sulfats dreht
um — 209°, die 1 Proc. Schwefelsäure im Ueberschufs enthal-
tende um — 220°.

(1) Chem. News **45**, 6; Monit. scientif. [3] **12**, 148. — (2) JB. f.
1881, 945. — (3) Chem. News **45**, 21. — (4) Chem. News **45**, 34. —
(5) Chem. Soc. J. **41**, 66. — (6) JB. f. 1881, 944.

C. Forst und Chr. Böhringer (1) fanden nun doch die Meinung Skraup's (2) über das *Cinchotin*, $C_{19}H_{24}N_2O$, bestätigt; diese Base ist bereits in der Rinde und in dem käuflichen Cinchonin enthalten und entsteht nicht, wie Sie früher annahmen (3), erst bei der Oxydation des letzteren. Cinchotinfreies *Cinchonin* kann man aus dem Basengemenge durch wiederholtes Umkrystallisiren der sauren Sulfate gewinnen; dagegen gelingt es nicht, reines Cinchotin ohne Anwendung von Kaliumpermanganat darzustellen. — Nun betrachten Forst und Böhringer auch das *Hydrochinidin* und *Hydrocinchonidin* (4) als schon in den Rinden präexistirend; bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure wurde aus ersterem *Chininsäure* (5), aus letzterem *Cinchoninsäure* (6) erhalten.

Nach C. Forst und Chr. Böhringer (7) entsteht bei der Oxydation von *Chinidin* mit Kaliumpermanganat neben Ameisensäure und Hydrochinidin (vgl. S. 1104) *Chitenidin*, $C_{19}H_{22}N_2O_4 . 2 H_2O$, das sich hauptsächlich in dem Filtrat vom Manganoxydniederschlage findet. Nach Ausfällung des darin enthaltenen Hydrochinidins mit Natronlauge neutralisirt man die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und dampft sie rasch ein; die Hauptmenge des Chitenidins scheidet sich bei einer gewissen Concentration als Sulfat in drusig angeordneten, weifsen Krystallen aus. Den Rest derselben gewinnt man durch völliges Eindampfen der Lösung und Extraction des Rückstandes mit Alkohol. — *Chitenidin* krystallisirt in dünnen Blättchen, die bei 120° wasserfrei werden und bei 246° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzen. In kaltem Wasser und Weingeist ist dieses Alkaloïd schwer löslich; seine schwefels. Lösung fluorescirt blau; das *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{22}N_2O_4 . PtCl_6H_2 . 3 H_2O$, besteht aus grofsen, orangerothen, tafelförmigen Nadeln; das

(1) Ber. 1882, 519; Monit. scientif. [3] 12, 584. — (2) JB. f. 1878, 882; f. 1881, 969. — (3) JB. f. 1881, 967. — (4) Hier noch als wahrscheinlich identisch mit Hesse's *Cinchamidin* angeführt; vgl. JB. f. 1881, 942 und diesen Bericht, S. 1104, 1110. — (5) JB. f. 1881, 938. — (6) JB. f. 1881, 909, 968. — (7) Ber. 1882, 1659.

Sulfat, $C_{19}H_{22}N_2O_4 . H_2SO_4 . 3H_2O$, krystallisirt in weifsen Prismen. Eine Lösung von Chitenidin mit 150 Thln. Wasser zeigt folgende Reactionen; sie färbt sich mit Chlor und Ammoniak smaragdgrün, welche Farbe, nach Zusatz von Ferrocyankalium, in schwarz violett übergeht; Silbernitrat erzeugt in ihr einen weifsen, ammoniakalisches Kupfersulfat einen weifsblauen Niederschlag; Gerbsäure, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure bewirken hellgefärbte Abscheidungen.

Nach Th. Hjortdahl (1) krystallisirt *Chininäthyljodid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2H_5J$, rhombisch [a : b : c = 0,44960 : 1 : 0,64349; beobachtet (010)∞P̆∞, (110)∞P, (011)P̆∞; (110) : (010) = 65°47,5′; (011):(010) = 57°14,5′].

A. Fock (2) hat einige *Cinchonidin-* und *Chinolinderivate* gemessen. — *Dijodmethylcinchonidin* (3) krystallisirt rhombisch, sphenoïdisch-hemiëdrisch (a : b : c = 0,5033 : 1 : 0,3140); *Jodmethylcinchonidinäthyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O . CH_3J . C_2H_5J$, monosymmetrisch (a : b : c = 1,6304 : 1 : 1,0190; β = 81°39′); *Dijodäthylcinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O . 2C_2H_5J$, rhombisch (a : b : c = 1,5527 : 1 : 1,0408); *Jodäthylcinchonidinmethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5J . CH_3J . 2H_2O$, rhombisch (a : b : c = 0,6992 : 1 : 0,9662); *Dijodäthylcinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O . 2C_2H_5J . 2H_2O$, rhombisch (a : b : c = 0,7341 : 1 : 0,9557); *jodwasserstoffs. Cinchonidinmethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O . CH_3J . HJ . H_2O$, monosymmetrisch (a : b : c = 0,3440 : 1 : 0,3048; β = 77°57′); *Bromäthylcinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5Br . H_2O$, rhombisch (a : b : c = 0,3746 : 1 : 0,2586); *chlorwasserstoffs. Cinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O . HCl . H_2O$, rhombisch, sphenoïdisch-hemiëdrisch (a : b : c = 0,7865 : 1 : 1,96035); *Jodmethylchininmethyljodid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2H_5J . CH_3J . H_2O$, monosymmetrisch (a : b : c = 1,6542 : 1 : 1,6579; β = 73°48′); *Brommethylcinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O . CH_3Br . H_2O$, monosymmetrisch (a : b : c = 0,4029 : 1 : 0,3912, β = 76°34′); *Chinolinbenzylchlorid*, $C_9H_7NC_7H_7Cl . 3H_2O$, asymmetrisch (a : b : c

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 489. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 49 bis 58. — (3) JB. f. 1880, 975 ff.

= 0,8167 : 1 : 1,3672; α = 84°51′; β = 112°32′; γ = 101°26′; A = 89°6′; B = 111°59′; C = 100°15′).

Die Vermuthung von Claus (1), daſs durch Hesse's Mittheilung über das *Cinchamidin*, $C_{20}H_{26}N_2O$ (2) lediglich ein neuer Name in die Alkaloïdliteratur eingeführt sei, hat sich insofern bestätigt, als jetzt Hesse selbst dieses Alkaloïd für identisch mit *Hydrocinchonidin*, $C_{19}H_{24}N_2O$ (3), erklärt (4). Hesse beschreibt Darstellungsmethoden, Eigenschaften und Salze dieser Base ausführlicher; dem bereits Mitgetheilten ist folgendes nachzutragen. — Neutrales *salzs. Hydrocinchonidin* besitzt die Formel $C_{19}H_{24}N_2O . HCl . 2 H_2O$; das *saure Salz* krystallisirt in farblosen Nadeln. Das neutrale *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 . PtCl_6H_2 . H_2O$, besteht aus einem gelben, amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlage; das saure *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{24}N_2O . PtCl_6H_2$, krystallisirt in orangefarbenen, sechsseitigen Blättchen. Ferner sind folgende Salze von Hesse beschrieben worden: *sulfocyanwasserstoffs. Hydrocinchonidin*, $C_{19}H_{24}N_2O . CNSH$ (schwerlösliche Nadeln), *salicyls. Hydrocinchonidin* (farbloser Firniſs), *chinas. Hydrocinchonidin*, $C_{19}H_{24}N_2O . C_7H_{12}O_6$ (derbe Nadeln), *oxals. Hydrocinchonidin*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2C_2O_4H_2$ (glänzende Nadeln), *weins. Hydrocinchonidin*, $(C_{19}H_{24}N_2O)C_4H_6O_6$ (kleine Nadeln), *unterschwefligs. Hydrocinchonidin*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 . S_2O_3H_2 . H_2O$ (zarte Nadeln), *saures schwefels. Hydrocinchonidin*, $C_{19}H_{24}N_2O . SO_4H_2 . 4 H_2O$ (glänzende glatte Prismen), *neutrales schwefels. Hydrocinchonidin*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 . SO_4H_2 . 7 H_2O$ (zarte mattweiſse Nadeln), *phenolsulfos. Hydrocinchonidin*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 . SO_3C_6H_6O . 5 H_2O$ (zarte weiſse Prismen). — *Acetylhydrocinchonidin*, $C_{19}H_{23}(C_2H_3O)NO$, durch mehrstündiges Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 60 bis 80° dargestellt, besteht aus einem sehr hygroskopischen weiſsen Pulver, welches gegen 42° schmilzt. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch; das unlösliche saure *Chloroplatinat* besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{23}(C_2H_3O)NO$,

(1) JB. f. 1881, 942, Anmerk. — (2) JB. f. 1881, 942. — (3) JB. f. 1881, 969. — (4) Ann. Chem. 214, 1.

$PtCl_6H_2 . 2 H_2O$. — *Amorphes Hydrocinchonidin*, durch Schmelzen des sauren schwefels. Hydrocinchonidins erhalten, hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als bräunliches Pulver. Es schmilzt unter 100°, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich und giebt ein amorphes *Oxalat* und ein gleichfalls amorphes *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{24}N_2O . PtCl_6H_2 . 2 H_2O$. — *Hydrocinchonidin* und seine hier erwähnten Derivate sind linksdrehend.

H. Weidel (1) hat die Untersuchung der *Tetrahydrocinchoninsäure* (2), $C_{10}H_{11}NO_2$, fortgesetzt. — Beim Erhitzen ihres salzs. Salzes mit der 40fachen Menge Acetylchlorid auf 100° entsteht *Acetyltetrahydrocinchoninsäure*, $C_{10}H_{10}N(C_2H_3O)O_2$, eine in kaltem Wasser und Alkohol schwierig, bei Aether fast unlösliche Verbindung, welche nach Březina prismatisch krystallisirt [a : b : c = 0,8477 : 1 : 0,5696; Formen : (100), (010), (111); gemessen : (111) : ($\bar{1}$11) = 60°34′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 50°36′; Spaltbarkeit ausgezeichnet nach (010), (100); Bisectrix für alle Farben (010)]. Sie schmilzt bei 164,5° zu einer lichtgelben Flüssigkeit; verbindet sich nicht mit Säuren und Platinchlorid und liefert mit Metalloxyden leicht lösliche Salze. Das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_9N(C_2H_3O)O_2]_2Ca . 2 H_2O$, ist ein weißes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver. — *Methyltetrahydrocinchoninsäure*, $C_{10}H_{10}N(CH_3)O_2 . H_2O$, (bei 100° getrocknet; die lufttrockene Substanz scheint doppelt so viel Krystallwasser zu enthalten) krystallisirt aus Alkohol in großen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 169 bis 170°. Ein Salz derselben entsteht beim Erhitzen von Tetrahydrocinchoninsäure mit überschüssigem Jodmethyl; um sie darzustellen, zersetzt man dasselbe mit Silberoxyd. Ihre *Salze* zeichnen sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus; das *chlorwasserstoffs. Salz*, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 . HCl . H_2O$, krystallisirt in großen farblosen Krystallen, welche durch Březina gemessen worden sind [monoklin; a : b : c

(1) Monatsh. f. Chem. 1882, 61; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 180; Monit. scientif. [3] **12**, 503. — (2) JB. f. 1881, 973.

= 1,2955 : 1 : 1,1925; β = 93°25,5′; (100), (001), (101), (10
(110) und eine unbestimmbare negative Hemipyramide; g
messen : (100) : (110) = 52°17,2′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 49°13,
(100) : (001) = 86°34,5′; Spaltbarkeit nicht bemerkbar; Axe
ebene die Symmetrieebene]. Das *Chloroplatinat*, $[C_{10}H_{10}N(CH$
$O_2HCl]_2 . PtCl_4$, krystallisirt scheinbar monoklin; das *jodwa
serstoffs. Salz*, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 . HJ . H_2O$, ist nach Březi
monoklin [a : b : c = 1,3104 : 1 : 1,1417; β = 90°46,6′; (10
(001), (101), ($\bar{1}$01), (110); isomorph mit dem salzs. Salz].
Durch Oxydation der Tetrahydrocinchoninsäure konnten g
definirte Substanzen nicht gewonnen werden. Bei Einwirku
von salpetrigs. Silber auf das salzs. Salz dieser Säure entste
Nitrosotetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}N(NO)O_2$, eine in gelbli
weifsen prismenförmigen Nadeln krystallisirende Verbindu
vom Schmelzpunkt 137°. Mit concentrirter Schwefelsäure lief
sie dieselben Sulfosäuren (Disulfocinchoninsäure, $C_{10}H_5(SO_3H$
NO_2?) wie Tetrahydrocinchoninsäure selbst. Bei der Destil
tion über Zinkstaub bildet sich aus letzterer *Cincholepid*
$C_{10}H_9N$ — $C_{10}H_{11}O_2N + H_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O$ — welch
bei 256,8° (corrigirt) siedet. Es ist farblos, besitzt einen bre
nenden Geschmack und chinolinähnlichen Geruch und hat d
der Formel entsprechende Dampfdichte. Sein *Chloroplatin*
$(C_{10}H_9N)_2 . PtCl_6H_2$, krystallisirt triklin [(001), (110), (1$\bar{1}$0); Spa
barkeit vollkommen nach (001); gemessen (001) : (110) = 67°2
(001) : (1$\bar{1}$0) = 78°8′; (100) : (1$\bar{1}$0) = 49°42′]. Das *Goldsa*
$C_{10}H_9N . HCl . AuCl_3$, krystallisirt in gelben glänzenden, a
scheinend monoklinen schwer löslichen Nadeln. Bei der Ox
dation mit Chromsäure in schwefels. Lösung geht Cincholepid
in *Cinchoninsäure*, $C_{10}H_7O_2N$, über, deren *Chloroplatin*
$(C_{10}H_7O_2N)_2PtCl_6H_2$, sich aus siedender Salzsäure in triklin
Krystallen abscheidet [a : b : c = 1,9622 : 1 : 1,3590; a
103°7,4′; b = 143°15,5′; c = 79°5,9′; beobachtet (100), (00
($\bar{1}$01), (201), (110), (1$\bar{1}$0), (3$\bar{1}$0), (1$\bar{1}$2), ($\bar{1}\bar{1}$1), ($\bar{3}\bar{1}$2); Spaltbark
ausgezeichnet nach ($\bar{2}$01)].

J. F. Eykmann (1) fand in *Macleya cordata* R. Br. (*Bocconia cordata* Wild), einer in Japan unter den Namen Takenigusa, Tsiampangiku, Tachiobaku u. s. w. als Giftpflanze bekannten und zum Färben von Bambus benutzten Papaveracee, neben *Sanguinarin* (2) ein Alkaloïd, welches Er *Macleyin* nennt. Wegen seiner Darstellung mufs auf das Original oder den Auszug der englischen Zeitschrift verwiesen werden. Macleyin, $C_{20}H_{19}NO_5$, ist in Wasser und Alkalien fast unlöslich; in kaltem Weingeist löst es sich sehr schwer, in heifsem etwas reichlicher; diese Lösungen reagiren alkalisch. Aus Aether und Chloroform kann das Alkaloïd in gut ausgebildeten, anscheinend rhombischen Krystallen erhalten werden. Macleyin selbst hat keinen ausgeprägten Geschmack; seine Salze schmecken anfangs bitter, nachher scharf und kühlend. Es schmilzt bei 200,5 bis 201° (205° corrigirt); sein *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{19}NO_5HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung in Octaëdern mit Hexaëderflächen; das *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}NO_5 . HCl$, besteht aus vier- oder sechsseitigen Prismen, das *jodwasserstoffs. Salz* aus schwer löslichen mikroskopischen Krystallen. Das *Sulfat*, $(C_{20}H_{19}NO_5)_2 . H_2SO_4$, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, das *Chromat*, $(C_{20}H_{19}NO_5)_2 . CrO_4H_2$, in dunkelgelben, anscheinend rhombischen Prismen mit Pyramidenflächen. Eykmann beschreibt ferner das *Acetat*, *Thiocyanat*, *Benzoat*, *Tartrat*, $C_{20}H_{19}NO_5 . C_4H_6O_6$, *Lactat*, *Oxalat* und *Quecksilberjodiddoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}NO_5 . HJ)_2 . HgJ_2$, des Macleyins. Mit Ausnahme des letzten krystallisiren diese Salze gut; das Pikrat, Chromat und Chloroplatinat lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Macleyin löst sich in concentrirter eisenfreier Schwefelsäure anfangs mit gelber, dann violetter, endlich grasgrüner Farbe auf; nach einiger Zeit entfärbt sich die Lösung. In chromsäure- oder salpetersäurehaltiger Schwefelsäure ruft es eine intensiv blaue Färbung hervor. Die Lösungen der Macleyinsalze geben mit den allgemeinen Alkaloïd-

(1) Beiträge zur Kenntnifs der Papaveraceen-Alkaloïde. Yokohama 1881; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 87 (Ausz.). — (2) JB. f. 1869, 734.

reagentien weiſse oder gelbliche Niederschläge. Im Allgemeinen ist das Macleyin dem von Hesse beschriebenen *Protopin* (1) sehr ähnlich und hält Eykmann die Identität der beiden für nicht unwahrscheinlich.

Nach Chastaing (2) geht *Pilocarpin*, $C_{11}H_{16}N_2O_2$ (3), unter dem Einfluſs einer sehr groſsen Menge rauchender Salpetersäure vollständig, beim Erhitzen mit Salzsäure unter Zutritt der Luft nur zum kleinen Theile in *Jaborandin*, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, über. Letzteres ist eine Base, die von Potarni auch aus falschem Jaborandi extrahirt wurde. — Unter dem Einflusse schmelzenden Kali's zerfällt Pilocarpin zu Trimethylamin, Kohlensäure, Buttersäure und Spuren von Essigsäure. Zuweilen entstehen geringe Mengen von Pyridinkörpern, in reichlicherer Maſse bilden sich diese, wenn *Jaborandin* mit wenig Kalk erhitzt wird.

S. Scichilone und E. Denaro (4) erhielten durch Destillation einer innigen Mischung von *Mannit* (1 Mol.) mit *Salmiak* (2 Mol.) in geringer Menge eine stark alkalische, sehr giftig wirkende Base, das *Mannitin*, dem Sie die Formel $C_6H_8N_2$ zuschreiben (Wasserstoff um 1,1 Proc. im Mittel zu niedrig gefunden). Mannitin siedet bei 170°, ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich und besitzt einen ungemein bitteren Geschmack. Seine Dampfdichte entspricht der angeführten Formel. Mit den gewöhnlichen Alkaloïdreagentien giebt es gelbe oder röthliche Niederschläge, mit Goldchlorid eine schwarze Abscheidung. — Nach A. Russo bewirkt subcutane Injection von 7 cg für 100 g Körpergewicht nach 22 Stunden den Tod des Thieres (Meerschweinchen); die Wirkung des Giftes erstreckt sich wesentlich auf das Nervensystem. — Für die Bildung des Mannitins und die des Glycolins (5) geben Sie folgende Gleichungen : $C_6H_8(OH)_6 + 2NH_4Cl = 2HCl$

(1) JB. f. 1871, 778. — (2) Compt. rend. 94, 223, 968. — (3) JB. f. 1875, 844 ff.; f. 1876, 833; f. 1881, 958. — (4) Gazz. chim. ital. 12, 416. — (5) JB. f. 1881, 509, 977.

$+ 6H_2O + C_6H_8N_2$; $2C_3H_5(OH)_3 + 2NH_4Cl = 2HCl + 6H_2O + C_6H_{10}N_2$.

F. B. Power (1) hat in der Rinde von *Fraxinus americana* (weifse Aesche) ein stark basisches *Alkaloïd* gefunden.

T. L. Phipson (2) hat in dem Agaricus ruber (A. sanguineus) ein Alkaloïd, das *Agarythrin*, aufgefunden. Es besteht in einem gelblichweifsen Pulver von bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruch und giebt ein in Wasser unlösliches Sulfat. Durch gelinde Oxydation scheint es in *Ruberin*, den rothen Farbstoff des Pilzes, überzugehen. Da alle quantitativen Angaben fehlen, sei bezüglich des Näheren auf die Abhandlung verwiesen.

H. Beckurts (3) zeigte, wie früher schon Spica (4) und Tanret (5), dafs die von Brouardel und Boutmy (6) zur *Unterscheidung* der *Ptomaïne* von den *vegetabilischen Alkaloïden* angegebene Reaction durchaus unzuverlässig ist. Morphin, Colchicin, Aconitin, Brucin, Coniin, Digitalin, Nicotin, Strychnin, Papaverin, Narceïn, Codeïn, Veratrin und Pikrotoxin reduciren Ferridcyankalium; Atropin dagegen nicht.

E. Paternò und Spica (7) haben nachgewiesen, dafs aus thierischen Flüssigkeiten, die sich im physiologischen Zustande befinden und also noch keine Fäulnifs erlitten haben, sich Substanzen extrahiren lassen, welche völlig dieselben Reactionen geben wie die sogenannten *Cadaveralkaloïde* (8). Sie mischten 1,5 Kilo frisches Ochsenblut mit Schwefelsäure, dampften die schwefels. Lösungen ein, zogen die Rückstände mit Alkohol aus, befreiten die Auszüge von letzterem und behandelten nun die noch sauren rückbleibenden Flüssigkeiten mit Benzol, dann, nach Uebersättigung mit Ammoniak, successive mit Benzol, Chloroform und Amylalkohol. Beim Verdunsten der Auszüge aus den alkalischen Lösungen hinterblieben stets Substanzen,

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 812. — (2) Chem. News **46**, 199. — (3) Arch. Pharm. [3] **20**, 104. — (4) JB. f. 1881, 975. — (5) JB. f. 1881, 975. — (6) JB. f. 1881, 975. — (7) Gazz. chim. ital. **12**, 63; Monit. scientif. [3] **12**, 580. — (8) JB. f. 1881, 975, 1058 f.

welche mit den üblichen Alkaloïdreagentien Niederschläge resp. Farbenreactionen gaben. Zu demselben Resultate gelangten Sie, als das *Albumin* von 300 Eiern in angegebener Weise verarbeitet wurde. Auf die Details der interessanten Abhandlung sei verwiesen.

J. Bechamp (1) macht darauf aufmerksam, dafs gewisse *Albuminoïde* gegenüber einigen Reagentien ähnliche Eigenschaften zeigen, wie die *Ptomaïne* (2) und dafs sowohl bei der pankreatischen als auch bei der normalen Verdauung sich Substanzen bilden, die in ihren chemischen Reactionen giftigen *Alkaloïden* und Ptomaïnen ganz ähnlich sind. So fand Er, dafs der Magensaft eines Hundes mit Quecksilberkaliumjodid, Jodjodkalium und Platinchlorid Niederschläge gab und Ferridcyankalium sofort reducirte; ferner, dafs Verdauungsproducte von Musculin, Fibrinin, Caseïn und Knorpelsubstanzen bei der Verarbeitung nach der Stas'schen Methode Extracte lieferten, welche sich ebenso verhielten wie der Magensaft; und endlich, dafs dasselbe auch von den bei der Pankreasverdauung von Fibrin entstehenden Producten gilt. Indessen erwiesen sich diese Extracte bei Versuchen an Fröschen als nicht giftig.

A. Gautier (3) giebt einen kurzen Ueberblick über die Entwickelung der Chemie der Ptomaïne.

Th. Husemann (4) veröffentlicht einen lesenswerthen Artikel über die *Ptomaïne* (2) und ihre Bedeutung für gerichtliche Chemie und Toxikologie.

A. W. Gerrard (5) hat *Gelsemin* (6) und dessen *Salze* in krystallisirtem Zustand erhalten.

Nach A. Christensen (7) kommt dem *Quassiin* die Formel $C_{31}H_{42}O_9$ zu. Es krystallisirt in doppelbrechenden rechtwinkeligen Blättchen, schmilzt unter Aufblähen bei 205°, löst

(1) Compt. rend. **94**, 973; vgl. Tauret, Compt. rend. **94**, 1059 und JB. f. 1881, 978. — (2) JB. f. 1881, 975, 1058 f. — (3) Compt. rend. **94**, 1119; vgl. Monit. scientif. [3] **12**, 422 und diesen Bericht, Gautier und Étard, über faulende Gährung. — (4) Arch. Pharm. [3] **20**, 270. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 502. — (6) JB. f. 1870, 885; f. 1876, 892. — (7) Arch. Pharm. [3] **20**, 481; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 146.

sich bei 15° in 1530 Thln. Wasser, in 30 Thln. 80 procentigem Weingeist und in 2,1 Thln. Chloroform. In Chloroformlösung zeigt Quassiin eine specifische Drehung von $(\alpha)_D = + 37,8$. Quassiin besitzt die Eigenschaften einer Säure; es ist kein Glycosid; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 125° geht es in eine bei 237° schmelzende Substanz, $C_{31}H_{38}O_9$, beim Behandeln mit Brom in eine bromhaltige, bei 75° schmelzende Verbindung über. — Zur Darstellung von Quassiin wurde Quassiaholz mit Wasser extrahirt und der eingeengte Auszug mit Gerbsäure und Soda versetzt; das gerbs. Quassiin wurde alsdann in der üblichen Weise durch Bleioxyd zerlegt. Holz von *Picraena excelsa* enthielt oft mehr Quassiin als solches von *Quassia amara*.

G. Baumert (1) empfiehlt, zur Gewinnung von *Lupinin* aus den Laugen, die bei seiner Reindarstellung fallen, dieselben von Aether zu befreien, mit Wasser gut zu vermischen und dann zu erwärmen. Von den zwei Schichten, die sich nun bilden, enthält die obere wässerige das Lupinin als röthliche Trübung suspendirt; die untere harzige Schicht kann noch mehrmals in der gleichen Weise mit Wasser behandelt werden.

Nach Demselben (2) bildet sich bei Einwirkung von *Natrium* auf geschmolzenes *Lupinin* (3) oder auf Lösungen von Lupinin in Aether oder Benzol unter Wasserstoffentwickelung eine Natriumverbindung, aus welcher durch Wasser Lupinin regenerirt wird.

Derselbe (4) hat die Einwirkung von *Phosphorsäureanhydrid* auf *chlorwasserstoffs. Lupinin* eingehender untersucht (5) und gefunden, daſs sich bei derselben *Anhydrolupinin*, $C_{21}H_{38}N_2O$, eine bei der Destillation sich zersetzende Base, bildet. Ihr *Chloroplatinat*, $C_{21}H_{38}N_2O$, $2 PtCl_6H_2$, krystallisirt nach O. Lüdecke quadratisch in Combinationen von $0P$ mit ∞P und P.

(1) Ber. 1882, 1951. — (2) Ber. 1882, 631. — (3) JB. f. 1881, 974. — (4) Ber. 1882, 634; vgl. JB. f. 1881, 974 und diesen Bericht S. 1119.

Dieselbe Base bildet sich beim Erhitzen von Lupinin rauchender Salzsäure auf 200°.

Auf L. Barth und M. Kretschy's (1) Beitrag zur krotoxinfrage" kann hier nur verwiesen werden. Derselbe hält eine Erwiderung auf die Angriffe und eine Kritik Arbeiten von Paternò und Oglialoro (2).

C. L. Jackson und A. E. Menke (3) unterwarfen *Curcumin* (4) einer neuen Untersuchung und fanden, dafs die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_4$ und die Constitutionsfo $C_6H_3[CH(C_5H_5)COOH]_{[1]}[OCH_3]_{[3]}[OH]_{[4]}$ zukommt. Um es zustellen, zogen Sie Curcumawurzeln, welche vorher mit Lig behandelt worden waren, mit Aether aus. Der Schmelzp des Curcumins liegt nach Ihnen bei 178°; es besitzt die Ei schaften einer Säure und liefert zwei gut charakterisirte Kal salze; das eine, $C_{14}H_{12}K_2O_4$, entsteht, wenn überschüss alkoholisches Kali, das andere, $C_{14}H_{13}KO_4$, wenn wässer kohlens. Alkali auf alkoholische Curcuminlösung einwirkt. erste Salz besteht aus brennendrothen Nadeln; das zweite sehr leicht löslich und gleicht in getrocknetem Zustande Rosanilin. Curcuminacetat liefs sich nicht darstellen; wohl *Mono-p-brombenzyl-Curcumin*, $C_{14}H_{13}(OC_7H_6Br)O_3$, undeutli gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 76°, und *Diäthylcurcumin* Bei der Oxydation von Curcumin mit Kaliumdichromat Schwefelsäure entsteht neben Kohlensäure nur Essigsäure; der mit rauchender Salpetersäure aufser braungefärbten S stanzen nur Oxalsäure. Bei Anwendung schwacher Oxydati mittel und alkalischer Lösungen dagegen geht Curcumin u gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure in *Vanillin* (5) über; Diäthylcurcumin bildet sich auf diese Weise *Aethylvanillinsä* $C_{10}H_{12}O_4$ (6).

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 1119; Monatsh. f. Chem. 1 796. — (2) JB. f. 1881, 978. — (3) Am. Chem. J. 4, 77; Chem. 1 46, 41, 70. — (4) JB. f. 1870, 868; f. 1872, 803; f. 1873, 847; f. 1 989. — (5) JB. f. 1881, 547. — (6) JB. f. 1875, 484.

G. Baumert (1) hat Seine Arbeiten über die Einwirkung ...entziehender *Agentien* auf *Lupinin* (2) ausführlicher ver...licht.

Kohlenhydrate; Glycoside.

F. Soxhlet's (3) Arbeiten über die Wirkung verschiedener ... auf Fehling'sche Lösung sind anderen Orts publicirt ... (4).

Nach J. Habermann und M. Hönig (5) entstehen beim ... wässeriger Lösungen von *Dextrose, Lävulose, Saccha-...* und *Invertzucker* mit *Kupferoxydhydrat* Kohlensäure, ...säure, Glycolsäure und wahrscheinlich *Erythroglucin-...* *Glycerinsäure.* Bei Gegenwart von Aetzbaryt entstehen ... wesentlichen dieselben Producte; mehrmals wurde auch das ... von Gluconsäure beobachtet. — *Glycolsäure* wird ... in neutraler Lösung durch Kupferoxyd allmählich zu ...lensäure oxydirt.

F. Urech (6) fand, daſs gleich groſse Mengen gleich con...trirter Säuren kleinere von *Rohrzuckerlösungen* schneller *inver-...* als gröſsere; auf dynamisch-chemische Betrachtungen über ... Umstand kann hier nicht eingegangen werden. Ferner ...zeigte Urech, welchen Einfluſs Salzsäure und Ammoniak auf ... Rotationsänderung von Milchzuckerlösungen haben. Der ...Rotationswerth 10°6′ einer Lösung von 3 g Milchzucker in ... ccm Wasser sank nach 30 Minuten auf 7°50′. Derselbe ...ckgang wurde in einer mit 1,3 g Salzsäure (7) versetzten Lösung schon nach 10 Minuten erreicht. Eine Lösung von 3 g

(1) Ann. Chem. 214, 361. — (2) JB. f. 1881, 974; vgl. diesen Bericht, S. 1117. — (3) JB. f. 1880, 1011. — (4) Monit. scientif. [3] 12, 99. — (5) Monatsh. f. Chem. 1882, 651; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 371. — (6) Ber. 1882, 2130. — (7) Soll wohl Chlorwasserstoffsäure heiſsen.

Milchzucker in 50 ccm Salzsäure von 1,155 zeigte direct eine Drehung von 6°; nach 2 Stunden eine solche von 10°. Ammoniakalische Milchzuckerlösungen zeigten direct nahezu normale Drehung von 6 bis 7°, die nach 2 bis 4 Tagen bis zu fast 2° abnahm. — Derselbe (1) hat Seine Versuche über *Massenwirkung* und *„Zeitverbrauch" bei der Inversion der Saccharose* fortgesetzt (2) und ist zu dem Resultate gekommen, „dafs die in gleich grofsen Zeitintervallen je verschwindenden Saccharosemengen nahezu gleichviel Procente von der zu Anfang des Zeitintervalles vorhandenen Saccharosemengen ausmachen". — Derselbe (3) theilte in einer Abhandlung, deren Lectüre empfohlen sei, mit, dafs auf die Geschwindigkeit, mit welcher die Reduction Fehling'scher *Lösung* durch *Invertzucker* erfolgt, die Form der Gefäfse, in denen sich die Reaction vollzieht, von sehr beträchtlichem Einflusse sei.

Ueber F. Soxhlet's (4) patentirtes Verfahren, um mit Hülfe von Methylalkohol *Stärkezucker-Dextroseanhydrid* zu gewinnen (5), liegt ein ausführlicher Bericht vor.

C. Heyer (6) veröffentlichte eine sehr ausgedehnte Untersuchung über die *Oxydation* des *Rohrzuckers* mit *Chromsäure* und mit *Kaliumpermanganat* und kommt zu dem Schlusse, dafs bei derselben nur Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure entstehen. Oxalsäure bildet sich nur, wenn das Permanganat in sehr verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt.

Worm Müller (7) und J. G. Otto (8) besprechen sehr eingehend die Darstellung des *Traubenzuckers* nach Schwarz-Neubauer's Vorschrift (9) und seine Titrirung mit Knapp'scher Flüssigkeit (10). Wird letztere verdünnt angewendet und die Zuckerlösung ihr allmählich zugefügt, so entspricht nach Ihnen 1 ccm derselben 2,5 mg Traubenzucker; fügt man da-

(1) Ber. 1882, 2457. — (2) JB. f. 1880, 1021. — (3) Ber. 1882, 2687. — (4) Dingl. pol. J. **245**, 121. — (5) JB. f. 1880, 1012; vgl. auch Ber. 1882, 748, 1098. — (6) Arch. Pharm. [3] **20**, 336, 430. — (7) J. pr. Chem. [2] **26**, 78. — (8) J. pr. Chem. [2] **26**, 87. — (9) JB. f. 1872, 1036; f. 1876, 1085. — (10) JB. f. 1870, 1033.

gegen die Zuckerlösung auf einmal hinzu, so zeigt 1 ccm stets eine beträchtlich geringere als die angegebene Menge Traubenzucker an; hierdurch erklären sich nach Ihnen die von Soxhlet (1) erhaltenen abweichenden Resultate.

F. Allihn (2) fand, dafs auch bei dem Arbeiten nach Degener's Vorschrift (3) ein constantes Reductionsverhältnifs zwischen *Traubenzucker* und *alkalischer Kupferoxydlösung* nicht erzielt werden kann. Das Reductionsverhältnifs ist auch hier um so höher, je gröfser der relative Kupferoxydüberschufs ist.

Nach A. Behr (4) krystallisirt *Traubenzucker* auch aus wässerigen Lösungen wasserfrei, wenn man in dieselben Fragmente wasserfreien Zuckers einträgt. Am besten gelingt die Krystallisation, wenn die Lösungen einen Wassergehalt von 12 bis 15 Proc. und eine Temperatur nicht unter 30° besitzen. Aus Lösungen von nur 2 bis 3 Proc. Wassergehalt scheidet sich überdiefs der Zucker stets wasserfrei ab; er läfst sich sehr gut abschleudern und hält sich auch an feuchter Luft Monate lang unverändert.

Nach G. Gé (5) bilden sich beim Auflösen von *Milchzucker* in mit Eis gekühlter *Salpetersäure* vom spec. Gewicht 1,5 zwei *Milchzuckersalpetersäureäther*. Dieselben scheiden sich bei Zusatz von gekühlter Schwefelsäure aus der Lösung als wachsähnliche Masse ab. Nach längerem Kneten derselben mit dem Säuregemisch und nach darauffolgendem Auswaschen mit Wasser wird dieselbe mit Alkohol ausgezogen, welcher *fünffach salpeters. Milchzuckeräther*, $C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_{11}$, zurückläfst. Dieser Aether krystallisirt aus Alkohol in durchscheinenden Tafeln vom Schmelzpunkt 139,2°; er zersetzt sich schon bei 90° und explodirt bei 155,5°, ebenso beim Schlagen mit dem Hammer; bei 0° ist sein spec. Gewicht 1,684; er löst sich in 6,9 Thln.

(1) JB. f. 1880, 1014. — (2) Chem. Centr. 1882, 731 (Ausz.). — (3) JB. f. 1881, 981. — (4) Ber. 1882, 1104; Chem. News **45**, 128 (Ausz.), 179; Chem. J. Trans. [3] **12**, 1015; vgl. auch die Prioritätsreclamation von O. Hesse, Ber. 1882, 2349. — (5) Ber. 1882, 2238 (Ausz.); Chem. Centr. 1882, 707 (Ausz.); vgl. auch Bull. soc. chim. [2] **38**, 138 (Corresp.).

siedenden und in 63,3 Thln. kalten (+ 16°) Alkohols; in Wasser ist er unlöslich. — Beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen hinterbleibt *dreifach salpeters. Milchzuckeräther*, $C_{12}H_{19}(NO_2)_3O_{11}$, als gummiartige Masse, welche bei 36,8° schmilzt, bei 110° detonirt und bei 0° das spec. Gewicht 1,479 besitzt. Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure scheint dieser Aether in die Verbindung $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ (Schmelzpunkt 80 bis 81°) überzugehen.

H. Kiliani (1) erhielt *Saccharin* (2) durch Einwirkung von *Kalkhydrat* auf *Invertzucker*; bei der *Oxydation* dieser Verbindung mit Silberoxyd entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Glycolsäure, mit Kaliumpermanganat Kohlensäure und Essigsäure. — Derselbe (3) empfiehlt zur *Darstellung* von *Saccharin*, eine Lösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in 9 Litern Wasser mit 100 g gepulvertem Kalkhydrat 14 Tage unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen, dann von neuem 400 g Kalkhydrat hinzuzufügen und nach 1 bis 2 Monaten, wenn die Lösung Kupferoxyd nur schwach reducirt, zu filtriren; hierauf entfernt man den Kalk durch Kohlensäure und Oxalsäure und dampft die Lösung bis zur Syrupconsistenz ein. Das sich ausscheidende Saccharin wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — In wässeriger Lösung, vor allem bei Gegenwart anderer Säuren, geht Saccharin sehr leicht in Saccharinsäure über. — *Saccharins. Kalium*, $C_6H_{11}O_6K$, krystallisirt nach Haushofer monoklin (a : b : c = 1,2893 : 1 : 1,8861; β = 85°25'; — P, P, ∞P∞, 0P, ½P∞, P∞; 0P : — P = 115°9'; — P : — P = 88°40'; 0P' : ∞P∞ = 94°35'. — *Calciumsaccharinat*, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$, besteht aus einer gummiartigen, spröden Masse; das *Zinksalz*, $(C_6H_{11}O_6)_2Zn$, ist gleichfalls amorph; das *Kupfersalz*, $(C_6H_{11}O_6)_2Cu . 4 H_2O$, krystallisirt in hellblauen Warzen, die bei 120° wasserfrei werden. — Durch Salpetersäure (3 Thle vom spec. Gewicht 1,375) wird Saccharin zu Oxalsäure und *Saccharon*, $C_6H_{10}O_7 = C_6H_8O_6 . H_2O$, oxydirt, einen Körper der zugleich Lacton und einbasische Säure ist. Er krystallisirt

(1) Ber. 1882, 701. — (2) JB. f. 1881, 1016. — (3) Ber. 1882, 2953.

s Aether in rhombischen Krystallen (nach Haushofer; $\check{a} : \bar{b} : c = 0{,}6903 : 1 : 0{,}5280$; ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $0 P$, $\bar{P} \infty$, $\check{P} \infty$, $\check{P} \infty$, P; $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 145^{0}23'$; $0 P : \check{P} \infty = 152^{0}10'$; $P : \infty \check{P} \infty = 124^{0}40'$), welche ganz so wie Citronensäure schmecken. Bei 100° wird die Substanz wasserfrei und schmilzt nun bei 145 bis 156°. Ihre mit Kalilauge neutralisirte Lösung wird beim Kochen sofort oder beim Stehen nach einiger Zeit wieder sauer. Das *Kalksalz* entspricht der Formel $C_6H_8O_7Ca$. Die wässerige Lösung des Saccharons ist schwach linksdrehend ($\alpha_{[D]} = -6{,}1^{0}$). Bei der Oxydation mit Silberoxyd liefert Saccharon nur Essigsäure. Die dem Saccharon entsprechende Säure $C_6H_8O_7$ nennt Kiliani Saccharonsäure.

L. Cuisinier (1) beschreibt *Malto-*, *Iso-* oder *Lactosaccharin*, $C_6H_{10}O_5$, eine mit Saccharin (2) isomere Verbindung, deren *Calciumsalz* $2\,C_6H_{10}O_5 \,.\, CaO \,.\, H_2O$ sich aus mit Kalk gesättigten und mit Kohlensäure behandelten Malzsyrupen beim Eindampfen in Form feiner Nadeln abscheidet. Durch Säuren (Salzsäure) wird aus diesem Salze *Malzsäure* in Freiheit gesetzt, welche sich beim Eindampfen ihrer sauer reagirenden Lösung in ihr Anhydrid, das Maltosaccharin verwandelt. Die Malzsäure selbst, und ebenso ihr Natronsalz, dreht in wässeriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; Maltosaccharin dagegen ist rechtsdrehend und zwar beträgt, für seine 10 procentige wässerige Lösung $\alpha_{[D]} = 63^{0}{,}00$. Maltosaccharin schmilzt bei 95°, ist flüchtig, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und ist nicht gährungsfähig; durch verdünnte Säuren wird sein Drehungsvermögen vermindert, durch concentrirte Salzsäure wird es gesteigert. Auch aus Milchzucker konnte Maltosaccharin gewonnen werden. — Maltosaccharin resp. Malzsäure verbindet sich mit verschiedenen Basen zu krystallisirenden Salzen.

(1) Monit. scientif. [3] 12, 520; Chem. Centr. 1882, 482 (Ausz.); vgl. die Bemerkungen von Scheibler, Chem. Centr. 1882, 484 (Ausz.). — (2) JB. f. 1880, 1024; f. 1881, 1016.

E. Meifsl (1) fand, dafs das spec. *Drehungsvermögen der Maltose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, mit steigender Concentration der Lösung und mit zunehmender Temperatur kleiner wird und sich in einer Lösung, die P Procente wasserfreier Maltose enthält, bei T° durch $[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837\ P - 0,095\ T$ ausdrücken läfst. Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen ist um 15 bis 20° geringer, als das solcher, welche schon einige Zeit gestanden haben oder zum Kochen erhitzt worden sind. Wenn die Lösung in 100 ccm 5 bis 40 g wasserfreie Maltose enthält, so ergiebt sich der genaue Gehalt P dieser Lösung bis auf ± 0,05 g genau aus der Gleichung P = 0,362 . A; A sind die bei 17,5° und 200 mm langer Beobachtungröhre abgelesenen Drehungsgrade. Die Maltose setzt, unter dem Einflusse verdünnter Säuren, der Wasseraufnahme einen etwa 5 mal gröfseren Widerstand entgegen, als der Rohrzucker; ihre Ueberführung in Dextrose gelingt am besten bei dreistündigem Erhitzen mit 3 procentiger Schwefelsäure. Hierbei wird sämmtliche Maltose in Dextrose verwandelt; wegen der nebenhergehenden Zerstörung der zuerst gebildeten Dextrose werden aber für 100 Thle. krystallwasserhaltiger Maltose höchstens 98,6 Thle. wasserfreier Dextrose in der invertirten Flüssigkeit gefunden. — Chlor wirkt schwächer auf Maltose als auf Dextrose und Saccharose; die hierbei entstehende Säure ist verschieden von Gluconsäure und von Glycolsäure.

Eine Mittheilung von Dubrunfaut (2) über Fabrikation von *Maltose* enthält nichts Bemerkenswerthes.

F. Salomon (3) hat die Menge von *Dextrose* bestimmt (4), welche aus reiner Kartoffelstärke erhalten werden kann und ist zu dem Resultate gekommen, dafs der Uebergang von Stärke in Dextrose durch die Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$, nicht aber durch die folgende: $C_{36}H_{62}O_{31} + 5 H_2O = 6 C_6H_{12}O_6$ (5) ausgedrückt werden mufs. Derselbe (6) fand ferner, dafs

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 114. — (2) Monit. scientif. [3] 12, 83. — (3) J. pr. Chem. [2] 25, 348. — (4) JB. f. 1881, 982, 1212. — (5) JB. f. 1874, 878; vgl. auch JB. f. 1881, 980. — (6) J. pr. Chem. [2] 26, 324.

beim Kochen gleicher Mengen von *Kartoffelstärke* und *Reisstärke* (Aschen- und Wassergehalt sowie Menge der unlöslichen Stoffe in Rechnung gezogen) mit der gleichen Quantität verdünnter Schwefelsäure Lösungen von gleichem spec. Gewicht und, wie aus dem optischen Verhalten hervorgeht, gleichem Gehalt an Dextrose erhalten werden. Bei der Verzuckerung nach Sachsse's Methode (1) und darauffolgender Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Vorschrift (2) lieferte Reisstärke allerdings nur 106,95 (im Mittel) Proc. Dextrose, während aus Kartoffelstärke 111,11 Proc. entstehen; trotzdem glaubt Salomon, dafs beide Stärkesorten bezüglich ihrer Constitution und Zusammensetzung mit einander identisch seien und dafs der geringere Ertrag an Zucker, der aus Reisstärke erzielt wird, sich auf eine Veränderung zurückführen lasse, welche die Reisstärke bei ihrer technischen Gewinnung erleidet.

A. Muntz (3) gewann aus dem Mehl von Leguminosenfrüchten *Galactin*, $C_{18}H_{10}O_8$. Zu seiner Darstellung wurde Lupinenmehl (medicago sativa) mit der 5 fachen Menge Wasser, dem etwas Bleiacetat zugesetzt war, extrahirt; der Auszug wurde mittelst Oxalsäure von Blei und Kalk befreit und dann, nach der Klärung und Decantation, mit Alkohol versetzt. Der abgeprefste und getrocknete Niederschlag wurde in Wasser aufgenommen; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich aus dieser Lösung Galactin in genügend reinem Zustande ab. Seine spec. Rotation beträgt + 84,6°; mit basischem Bleiacetat giebt seine Lösung einen Niederschlag. Unter dem Einflusse verdünnter Säuren geht Galactin in einen unkrystallisirbaren Zucker und Galactose (4) über, deren Schmelzpunkt Muntz zu 161 bis 163° angiebt; ihr Rotationsvermögen ist nach Ihm + 80,8°. Galactin wird von den Thieren verdaut, obgleich es sich weder durch Speichel noch durch Pankreassaft saccharificiren läfst. — Nach C. Scheibler (5) gehört das *Galactin* ohne Zweifel zu der-

(1) JB. f. 1876, 1088; f. 1880, 1014. — (2) JB. f. 1880, 1016. — (3) Ann. chim. phys. [5] 26, 121. — (4) JB. f. 1878, 921. — (5) Chem. Centr. 1882, 485 (Ausz.).

selben Gruppe von Anhydriden wie das Dextran (1) und Lävulan (2) und Er schlägt deshalb für dasselbe die Bezeichnung *Galactan* vor.

C. O'Sullivan (3) fand in Cerealien zwei neue Isomere der *Stärke*, *α*- und *β-Amylan*, $C_6H_{10}O_5$, welche zu ersterer in dem gleichen Verhältnisse zu stehen scheinen, wie Lävulan (4) und Dextran (5) zum Rohrzucker. Um sie darzustellen, wird Gerste, Weizen oder Reis zur Entfernung von Albuminoïden und Zucker bei 40° mit Alkohol behandelt; der Rückstand wird dann mehrmals mit grofsen Mengen Wassers ausgezogen und die Auszüge werden nach der Filtration eingedampft, bis sie beginnen sich zu verdicken. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich aus ihnen ein Niederschlag ab, der neben Phosphaten die beiden Amylane enthält; behandelt man denselben nach dem Trocknen mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure, so löst sich in ersterem β-Amylan auf, während α-Amylan zurückbleibt. Zur Reinigung löst man α-Amylan in heifsem Wasser, concentrirt die filtrirte Lösung und fügt Alkohol zu derselben; *α-Amylan* scheidet sich dadurch als weifse durchscheinende lockere Masse ab. Es schmilzt unter kochendem Wasser, besitzt das specifische Drehungsvermögen —24°, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und wird durch Erhitzen mit verdünnten Säuren sehr leicht in Dextrose übergeführt. — Zur Gewinnung von *β-Amylan* concentrirt man seine wässerige Lösung und versetzt sie mit Salzsäure und Alkohol; den Niederschlag wäscht man mit Salzsäure und Alkohol aus, nimmt ihn in kaltem Wasser auf, dampft die Lösung ein und versetzt abermals mit Salzsäure und Alkohol. Die so erhaltene Substanz besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_j$ = —74°; durch Auflösen derselben in Wasser und fractionirtes Fällen mit Alkohol erhält man aus ihr *β-Amylan* ($[\alpha]_j$ = —72°) und eine Substanz vom Drehungsvermögen $[\alpha]_j$ = —144 bis 148°; beim Behandeln mit Kalk

(1) JB. f. 1872, 1080; f. 1878, 1146. — (2) JB. f. 1881, 988. — (3) Chem. Soc. J. 41, 24; Monit. scientif. [3] 12, 754. — (4) JB. f. 1881, 988. — (5) JB. f. 1878, 1164.

geht β-Amylan in eine Substanz von $[\alpha]_j = + 144^0$ über; durch Säuren wird es in Dextrose verwandelt. — Reis enthält 0,1 Proc., Gerste 3 Proc. α-Amylan; Reis 2 bis 2,5 Proc., Gerste 0,3 Proc. β-Amylan. — Beim Erhitzen gleicher Theile *Lävulan* und *Dextran* entsteht *Invertzucker*.

Nach E. Külz (1) wird *Glycogen*, welches nur noch sehr geringe Mengen von Asche liefert (0,16 Proc.), durch Alkohol nur dann aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden, wenn derselben etwas Kochsalz zugesetzt worden war.

Auf eine polemische Abhandlung G. Bizio's (2) über das *Glycogen* sei verwiesen.

Vieille (3) untersuchte die *Nitroproducte*, welche bei Einwirkung von *Salpeter-Schwefelsäure* und von *Salpetersäure* verschiedener Concentration auf *Cellulose* entstehen. Das höchst nitrirte Product besitzt eine Zusammensetzung, welche der von der Formel $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$ verlangten nahe kommt. Auf das Detail der Untersuchung sei verwiesen.

G. Zabudsky (4) beobachtete, dafs bei der Zersetzung eines weder Schwefel, noch Phosphor, noch Graphit enthaltenden *Gufseisens* durch Kupferchlorid, Kupfersulfat und Chlorplatinum, Chlorsilber oder den galvanischen Strom ein *Kohlehydrat* von annähernd der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_3$ zurückbleibt. Dasselbe läfst sich leicht nitriren und giebt Haloïdderivate; die *Jodverbindung* besitzt die Zusammensetzung $C_{60}H_{29}O_{15}J$.

H. G. Greenish (5) zieht aus einer eingehenden Untersuchung der *Kohlehydrate* von *Fucus amylaceus* folgende Schlüsse: Die in Fucus amylaceus enthaltene gallertbildende Substanz ist mit dem Lichenin (6) nicht identisch, wahrscheinlich aber mit der *Gelose* (7) von Payen; die letztere besteht nicht aus *Paramylin* (8); sie geht beim Kochen mit Säuren schliefslich in Arabinose über. Der im Handel vorkommende Fucus amyla-

(1) Ber. 1882, 1300. — (2) Gazz. chim. ital. 12, 42. — (3) Compt. rend. 95, 132. — (4) Ber. 1882, 946 (Ausz.); Chem. Centr. 1882, 482 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 38, 172 (Corresp.). — (5) Arch. Pharm. [3] 20, 241, 321. — (6) JB. f. 1873, 848. — (7) JB. f. 1859, 563. — (8) JB. f. 1876, 866, 1134.

ceus enthält keinen Mannit; durch Extraction mit verdünnter Salzsäure läfst sich aus diesem Fucus ein Kohlehydrat isoliren, bei dessen Saccharificirung Traubenzucker entsteht. Aufserdem enthält die Drogue Metarabin, Holzgummi und Cellulose, welche in ihren Eigenschaften mit der der Phanerogamen übereinstimmt.

H. Schiff (1) stellte *Methylarbutin*, $C_{13}H_{18}O_7$ (2), durch Behandeln einer Lösung von Arbutin in methylalkoholischem Kali mit Jodmethyl dar. Nach Ihm schmilzt es bei 175 bis 176° und enthält in lufttrockenem Zustande gewöhnlich 1 Mol. Krystallwasser; doch krystallisirt es auch wasserfrei, z. B. aus concentrirten Lösungen, welche viel Jodkalium enthalten. Ein Gemisch gleicher Moleküle von Arbutin (Schmelzpunkt 187°) und Methylarbutin (Schmelzpunkt 176°) schmilzt bei 150°; ein solches von 2 Mol. Methylarbutin und 1 Mol. Arbutin bei 146°. Schiff läfst noch unentschieden, ob das auf angegebene Weise dargestellte Methylarbutin mit dem von Michael (2) gewonnenen identisch ist oder nicht. — *Helicinharnstoff*, $(NH_2CONH)_2CHC_6H_4$-O-$C_6H_{11}O_5$, scheidet sich aus heifsem Alkohol als weifses Krystallpulver ab; er ist sehr hygroskopisch; seine wässerige Lösung schmeckt bitter; durch Salzsäure wird er leicht in seine Generatoren zurückverwandelt. — *Helicinthioharnstoff*, $(NH_2$-$CSNH)_2CHC_6H_4$-O-$C_6H_{11}O_5$, ist der soeben beschriebenen Verbindung sehr ähnlich. — *Helicintoluyl-m-diamin*, $CH_3C_6H_3$-$(-N{=}CH$-C_6H_4-O-$C_6H_{11}O_5)_2$, krystallisirt; es färbt sich an der Luft sehr leicht roth. — *Mit Ammoniak* scheint sich Helicin zu $C_6H_{11}O_5$-O-C_6H_4-$CH(OH)NH_2$ zu verbinden.

F. Sestini (3) erhielt bei Einwirkung von wässerigem Brom auf *Sacculmin* (4), *Sacculminsäure* oder ein Gemisch dieser beiden *(Sacculm) Sesquibromoxysacculmid*, $C_{22}H_{18}Br_3O_{11}$ oder $C_{22}H_{19}Br_3O_{11}$, eine in Wasser unlösliche, in Alkalien lösliche Verbindung, die sich schon bei 100° unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure zu zersetzen beginnt. — Beim Einleiten

(1) Ber. 1882, 1841; Gazz. chim. ital. 12, 460. — (2) JB. f. 1881, 987, 988, 989. — (3) Landw. Vers.-Stat. 28, 271; Gazz. chim. ital. 12, 292. — (4) JB. f. 1881, 1011.

n Chlor in Wasser, welches Sacculmsäure oder Sacculmin spendirt enthält, entsteht *Dichloroxysacculmid*, $C_{11}H_8Cl_2O_6$, n gelber, in Alkohol löslicher Körper, welcher aus Essigsäure durchsichtigen Schuppen krystallisirt und sich bei 175° dunkel rbt. Dichloroxysacculmid besitzt die Eigenschaften einer hwachen Säure; beim Erhitzen mit Wasser und mit Natronuge zersetzt es sich, letzteren Falls unter Bildung von *Oxyccculmsäure*, $C_{11}H_8O_6$, welche gleicher Weise aus dem Sesquiomid gewonnen werden kann; ihrem *Kupfersalz* kommt die ormel $C_{44}H_{30}CuO_{24}$ zu. — Aus *Sacculm*, Salzsäure und Kaliumlorat entstand *Trichloroxysacculmid*, $C_{11}H_8Cl_3O_6$.

A. Michael (1) gewann aus *Dinatriumsalicylat* (1 Mol.) nd *Acetochlorhydrose* (2 Mol.) (2) eine Substanz $C_{23}H_{30}O_{15}$, ie nach Ihm *Anhydrosalicylglucosid*, {[CH₂(OH)-CH(OH)-H(OH)-, CHO-CH(OH)-]=CH-O-C₆H₄CO-}₂O, ist. Sie krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 184 bis 185°, ist in Alohol wenig löslich und wird beim Erhitzen mit Alkalien oder äuren in Dextrose und Salicylsäure zerlegt. Ihr *Acetylderivat*, $_{26}H_{22}O_{15}(C_2H_3O)_8$, bildet weiſse, in Wasser unlösliche Nadeln om Schmelzpunkt 110 bis 111°. — *Helicin*, welches aus Acetohlorhydrose und Kaliumsalicylat dargestellt worden war, kann ittelst Natriumamalgam zu einem mit dem natürlichen idenschen *Salicin* reducirt werden. — Auf Bemerkungen Michael's egen Schiff sei verwiesen (3).

A. Meyer (4) isolirte aus dem Saft von *Gentiana lutea* inen dem Rohrzucker nahestehenden Körper, die *Gentianose*, $_{36}H_{66}O_{31}$, welcher aus weiſsen Krystallen vom Schmelzpunkt 210° besteht, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwieriger löslich ist, mit Hefe sofort vergährt und Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Sein Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ beträgt + 65,7°, wenn er in heiſsem, + 33,36, wenn er in kaltem Wasser gelöst wurde. Beim Erhitzen von Gentianose mit verdünnter Schwe-

(1) Ber. 1882, 1922. — (2) JB. f. 1881, 988. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 989; danach wäre der hier mit Gänsefüſschen bezeichnete Satz zu streichen. *(F.)* — (4) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 135.

felsäure entsteht ein linksdrehender und reducirender, mit Hefe leicht vergährender Körper.

Nach C. Tanret (1) ist *Convallamarin* (2) leicht löslich in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Amylalkohol; sein Drehungsvermögen ist (für alkoholische Lösungen) $[\alpha]_D = -55^0$. Gegen Fehling'sche Lösung zeigt es sich beständig. Um es darzustellen, behandelt Tanret den alkoholischen Extract von Convallaria majalis mit basischem Bleiacetat, entfernt aus dem Filtrat den Ueberschufs desselben mit der eben hinreichenden Menge Schwefelsäure, destillirt, nachdem filtrirt und neutralisirt worden ist, den Alkohol ab und fällt aus dem Rückstand das Convallamarin durch Gerbsäure unter gleichzeitigem Zusatz von Sodalösung. Das Tannat wird in alkoholischer Lösung mit Zinkoxyd zersetzt; das beim Verdampfen der Lösung hinterbleibende Glucosid ist fast weifs.

Eiweifskörper.

J. W. Runeberg (3) hatte früher durch Versuche erwiesen, dafs bei der *Filtration von Eiweifslösungen durch thierische Membranen*, wenn Schafsdärme und Kaninchendärme verwendet werden, die Permeabilität der Membran durch Einwirkung eines höheren Druckes nach und nach abnimmt, dagegen durch Einwirkung eines niedrigeren Druckes nach und nach zunimmt und dafs in Folge dessen bei Drucksteigerung der Albumingehalt des Filtrates abnimmt, bei Druckerniedrigung dagegen zunimmt. Gottwald (4) hatte unter Anwendung von möglichst frischen menschlichen Ureteren als Filtrationsmembranen gefunden, dafs der Einflufs des Filtrationsdruckes auf den Albumingehalt des Filtrates in einer ganz entgegengesetzten

(1) Pharm. J. Trans. [3] 12, 428. — (2) JB. f. 1858, 518. — (3) Arch. der Heilkunde 18. — (4) JB. f. 1880, 1032.

...g, als der von Runeberg angegebenen, sich geltend ... Runeberg (1) hat nun die Filtrationsversuche unter ...ung menschlicher Ureteren als Membranen wiederholt ...wiesen, dafs in Bezug auf die Einwirkung des Filtrations... auf Filtratmenge und Albumingehalt des Filtrates ...liche Ureteren in jeder Beziehung vollständig überein... mit in Alkohol aufbewahrten Schafdärmen. Rune... hält demnach als bewiesen, dafs bei Filtration von Ei...ungen durch zusammengesetzte thierische Membranen ...halb des Organismus die *Permeabilität* der Membran durch ...igerten Druck abnimmt, durch Druckerniedrigung zunimmt. ...t ist nicht gesagt, dafs dasselbe Verhältnifs auch bei Fil...prozessen innerhalb des lebenden Organismus hinsichtlich ...dabei in Frage kommenden Membranen stattfindet.

Ed. Grimaux (2) hat Versuche ausgeführt, welche die ...ese *der Eiweifskörper* betreffen. Er definirt zunächst die ...*eifskörper als stickstoffhaltige Colloïde, welche sich durch ...ratation spalten in Kohlensäure, Ammoniak und Amido...*... Würde man daher Körper synthetisch darstellen können, ...che durch Hydratation in Kohlensäure, Ammoniak und Ami...säuren zerfallen, so hätte man, auch wenn sie nicht sehr ...plicirt zusammengesetzt wären, doch den Eiweifskörpern ...alog constituirte Verbindungen. Die verschiedenen in den ...eifskörpern enthaltenen Gruppen können nicht durch Harn...reste zusammengehalten sein, es scheint vielmehr, dafs die ...schiedenen Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Ei...eifskörper entstehen, in ähnlicher Weise verbunden sind, wie ...es bei den Polyäthylenalkoholen und den Polymilchsäuren der ...ll ist. Mehrere Moleküle gleichartiger oder verschiedener Amidosäuren vereinigen sich unter Wasseraustritt und das so ...entstandene complexe Molekül kann sich nun mit Ammoniak ...der Harnstoff verbinden, um einen eiweifsartigen Körper zu ...bilden. Auf Grund dieser Ueberlegungen wurde das von

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 508. — (2) Bull. soc. chim. [2] 38, 64; vgl. JB. f. 1881, 993.

Schaal (1) beschriebene Anhydrid der Asparaginsäure mit Harnstoff einige Stunden auf 125 bis 130° erhitzt. Es resultirte ein Product, welches, nachdem es durch Dialyse gereinigt war, die Eigenschaften eines Eiweifskörpers zeigte; es wurde nämlich gefällt durch concentrirte Säuren, durch die Salze der Alkalien, des Quecksilbers und Kupfers, sowie durch Tannin; mit Kalilauge und Kupfersulfat gab es eine violette Lösung und durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150° wurde es gespalten in Kohlensäure, Ammoniak und Asparaginsäure; die Analyse ergab die Formel $C_{84}H_{40}N_{10}O_{25}$.

A. Danilewsky (2) hat Seine (3) Studien über die *Constitution der Eiweifskörper* fortgesetzt und deren Ergebnisse in einer ziemlich umfangreichen Abhandlung niedergelegt, welche einen kurzen Auszug nicht zuläfst, daher im Originale studirt werden mufs.

Bleunard (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Albuminoïde* nunmehr ausführlicher in einer umfangreichen Abhandlung veröffentlicht; in derselben werden behandelt : 1. Die Zersetzung von *Hirschhorn*, *Hausenblase*, *Osseïn*, *Chondrin*, *Schafwolle*, *Legumin*, *Bierhefe*, *Elfenbein* und *Pferdehuf* durch Aetzbaryt, 2. die Einwirkung von Brom auf die *Glucoproteïne* und auf die *Leuceïne*, 3. das *Oxyleuceïn*.

A. Béchamp (6) hat das *Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Fibrin* untersucht. Frisches Fibrin entwickelt in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoffgas, diese Eigenschaft geht jedoch verloren, wenn das Fibrin mehreremal nach einander mit frischen Portionen von Wasserstoffhyperoxyd behandelt wurde; dabei verliert das Fibrin eine geringe Menge von seinem Gewichte. Die Gegenwart von Blausäure verhindert die Wirkung des Fibrins auf Wasserstoffhyperoxyd, wahrscheinlich beruht dies auf der Wechselwirkung zwischen Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd.

(1) JB. f. 1871, 738. — (2) Arch. ph. nat. [3] 7, 150, 425. — (3) JB. f. 1881, 993. — (4) Ann. chim. phys. [5] 26, 5. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 996. — (6) Compt. rend. 95, 925.

H. Ritthausen (1) hat aus den *Hanfsamen*, sowie aus den *Ricinussamen krystallisirtes Eiweifs* nach der Methode von Drechsel (2) dargestellt; die Producte aus beiden Samen zeigen eine so nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, dafs man beide für identisch halten mufs, wofür auch die Gleichheit der Krystallform und das gleiche Verhalten zu Reagentien spricht. Bemerkenswerth ist, dafs sich das krystallisirte Eiweifs aus Hanfsamen und Ricinussamen in ziemlich concentrirtem Glycerin nach kurzer Zeit zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit vollständig auflöst und durch Verdünnung mit Wasser aus dieser Lösung nicht gefällt wird. — Ritthausen (3) hat das aus Kürbissamen dargestellte *krystallisirte Eiweifs* neuerdings analysirt und gefunden, dafs die von Grübler (4) erhaltenen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hoch sind.

H. Ritthausen (5) hat aus den *Pfirsichkernen* einen *Eiweifskörper* dargestellt, welcher dem *Conglutin der Lupinen* sehr ähnlich ist; ferner untersuchte Er neuerdings den aus *Sesamsamen* abgeschiedenen Eiweifskörper, um die ältere Analyse zu rectificiren und fand denselben folgendermafsen zusammengesetzt: C = 50,74, H = 7,107, N = 18,17, S = 1,25, Asche = 0,462 Proc.

Derselbe (6) hat Seine (7) vorläufigen Mittheilungen über das *Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen* ergänzt. Er hebt aus Seinen Untersuchungen folgende Resultate besonders hervor: 1. Die Lupinen enthalten in grofser Menge einen verhältnifsmäfsig kohlenstoffarmen und stickstoffreichen Proteïnkörper, welcher nach Analyse der reinsten Präparate eine dem als *Conglutin* bezeichneten Körper sehr ähnliche Zusammensetzung hat. 2. Derselbe löst sich in fünfprocentigem Kochsalzwasser bei Zimmertemperatur leicht und vollständig und wird aus dieser Lösung durch Wasser gröfstentheils, doch nicht vollständig gefällt; 10 bis 20 Proc. bleiben

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 130. — (2) JB. f. 1879, 874. — (3) J. pr. Chem. [2] 25, 137. — (4) JB. f. 1881, 994. — (5) J. pr. Chem. [2] 26, [illegible]. — (6) J. pr. Chem. [2] 26, 422. — (7) JB. f. 1881, 996.

gelöst. 3. Ebenso leicht löst er sich in Wasser, dem sehr g ringe Mengen Kalilauge zugesetzt sind, ohne Zersetzung od Aenderung in seinen Eigenschaften, insbesondere in sein Löslichkeitsverhältnissen zu erleiden; aus dieser Lösung I Essigsäure oder Salzsäure gefällt, verhält er sich gegen Ko salzwasser, wie vorher. Aus der Lösung in kalihaltigem Was wird durch Neutralisiren mit Säuren eine gröfsere Menge dav gefällt, als in der Salzlösung durch Wasser. 4. Die in d Salzwasser-Mutterlauge zurückbleibende Substanz wird du Kupfersalzlösungen als kupferoxydhaltige Verbindung, welc in verdünntem Kali oder mit Kalkhydrat versetztem Was unverändert löslich und durch Säuren daraus fällbar ist, gröfst theils abgeschieden. 5. Die bisher als *Conglutin der Lupi* bezeichnete Substanz wird durch Behandeln mit Salzlösung zwei von einander verschiedene Proteïnkörper zerlegt, enth aber den darin löslichen meist in weit gröfserer Menge, als d nicht löslichen. 6. Auch die mittelst Salzlösung aus Sam oder aus Rohconglutin dargestellten Substanzen sind nicht re sondern Gemenge dieser zwei verschiedenen Proteïnkörper, w che durch Lösen in Kaliwasser, Fällen mit Säure und Wied auflösen in Salzwasser von einander getrennt werden könn Für den in Kochsalzlösung löslichen Eiweifskörper der Lupin behält Ritthausen den Namen *Conglutin* bei, welcher an Aehnlichkeit mit dem Glutin bezüglich der Zusammensetzu erinnert. Der in Salzlösung nicht lösliche Antheil des frü als Conglutin bezeichneten Eiweifskörpers der Lupinen erw sich als *Legumin*.

Derselbe (1) hat das *Legumin* der *Erbsen*, *Saubohn* und *Wicken* neuerdings (2) untersucht und durch Anwe dung von Salzlösung in zwei Proteïnstoffe getrennt. Die sa lösliche Proteïnsubstanz der Erbsen ist nicht wesentlich and zusammengesetzt, als die in Wasser unter Zusatz von Kali g löste. Da die letztere ein Gemenge von zwei von einand verschiedenen Proteïnkörpern ist, so mufs auch die salzlöslic

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 504. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 996 u. JB. f. 1868, 8

nd durch Wasser fällbare ein Gemenge sein. Die beiden Proteïnkörper sind am besten von einander zu trennen, wenn aus den Samen nach Ritthausen's Methode Legumin dargestellt und dieses durch Salzlösung extrahirt wird. Der im Legumin enthaltene salzlösliche und durch Wasser aus der Salzwasserlösung fällbare Proteïnkörper ist dem Conglutin der Lupinen ähnlich, aber damit nicht identisch. Der salzlösliche Proteïnkörper aus Saubohnen verhält sich wie das früher dargestellte Legumin. Die Substanz aus Wicken ist ein vom Conglutin völlig verschiedener Proteïnkörper. Der im Salzwasser unlösliche Theil ist im wesentlichen der seither als *Legumin* bezeichnete Proteïnkörper. — Die Samen, in denen Legumin vorkommt, enthalten es als salzlösliche Substanz, welche durch alkalische, freies Alkalihydrat enthaltende Lösungen in die salzunlösliche Modification übergeführt wird, ohne dabei Zersetzung zu erleiden. — Den Vorschlag von Th. Weyl (1), die salzlöslichen Eiweifskörper als Globuline, die aus Salzwasserlösung fällbaren als Pflanzen-Vitellin zu bezeichnen, hält Ritthausen für unannehmbar.

G. Buchner (2) hat das *Verhalten des Eisenchlorids zu Albumin* studirt, um zu erfahren, ob das dabei entstehende Product, welches als *Eisenalbuminat* in der Therapie gebraucht wird, constante Zusammensetzung besitzt. Wird filtrirte Eiweifslösung mit Eisenchloridlösung versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz der Eisenlösung löst, die Lösung zeigt alle Reactionen des Albumins einerseits und des Eisenchlorids anderseits. Wird diese Lösung bei 50° verdampft, so bleibt eine amorphe braune Substanz zurück, welche [illegible] Proc. Eisen, 7,98 Proc. Chlor und 89,827 Proc. Eiweifs enthält. Diese braune Substanz giebt an Wasser Eisenchlorid ab. Beim Eindampfen der Eiseneiweifslösung bildet sich eine Gallerte, welche in warmem Wasser löslich ist und beim Kochen nicht gerinnt; diese Gallerte enthält trocken : 0,998 Proc. Eisen, [illegible]1 Proc. Chlor, 94,471 Proc. Eiweifs. Das aus der Eisen-

(1) Vgl. namentlich JB. f. 1877, 911. — (2) Arch. Pharm. [3] **20**, 417.

eiweifslösung durch Kochsalz gefällte und mit Wasser gut waschene Präparat enthält 1,703 Proc. Eisen, 1,68 Proc. Ch 96,617 Proc. Eiweifs. Ein bei grofsem Ueberschufs von Eis chlorid durch Kochsalz gefälltes Präparat enthielt : 1,15 Eis 1,78 Chlor, 97,07 Eiweifs; ein durch Ueberschufs von Eis chlorid nach längerem Stehen gefälltes Präparat enthielt : 1 Eisen, 4,48 Chlor, 94,27 Eiweifs. — Die Eisenalbuminlösu wurde im Dialysator so lange unter Erneuerung des äufse Wassers behandelt, bis das letztere keine Chlorreaction m zeigte; die im Dialysator zurückgebliebene Flüssigkeit reagi neutral und blieb beim Kochen klar. Diese verhält sich geg Reagentien folgendermafsen : Salpeter- und Salzsäure fäl Eiweifs, die Lösung wird gelb. Aetzkali und Aetznatron v ändern auch beim Kochen nicht. Ammoniak bewirkt vorüb gehend Trübung. Kalkwasser erzeugt einen bräunlichgell Niederschlag. Schwefelammonium färbt grün ohne Fällu Ferrocyankalium fällt bläulichgrün, auf Zusatz von Salzsä wird der Niederschlag blau. Ferridcyankalium fällt grün, Zusatz von Salzsäure erfolgt keine Veränderung. Schwef cyankalium fällt gelblichbraun, Zusatz von Salzsäure färbt Lösung roth. Tannin färbt blauviolett. Alkohol fällt nic Kochsalzlösung fällt hellgelbbraun. Silbernitrat fällt nic Kohlensäure fällt nicht. Kohlens. Natron giebt einen Nied schlag, der sich im Ueberschusse desselben löst. Durch E trocknen der dialysirten Flüssigkeit bei gelinder Wärme wu eine braunrothe, amorphe Substanz erhalten, welche 1,715 Eis 0,51 Chlor, 97,775 Eiweifs enthielt. In der dialysirten Lösu sind besonders die Eigenschaften des Albumins modificirt, Lösung fault beim Aufbewahren nicht. — Die besprochen Verbindungen sind von zweierlei Art. Die einen enthalt überschüssiges Chlor, wahrscheinlich als Salzsäure an Albu gebunden, die anderen enthalten ein basisches Eisenchlorid, ihnen kann man das Vorhandensein von Ferrihydroxyd nehmen. — Diese Verbindungen sind veränderlich; bei der I alyse tritt fast alles Chlor aus und das Eisen findet sich Hydroxyd an Albumin gebunden vor; zwischen der ursprün

lichen und der dialysirten Lösung bestehen Mittelglieder von veränderlicher Zusammensetzung. — Bemerkenswerth ist, daſs mit dem Auftreten des Eisenhydroxydes in der Verbindung die Löslichkeit der Producte und die Eigenschaft, beim Kochen nicht zu coaguliren, auftritt. Die Bildung der Eisenalbuminate und ihre Fällbarkeit durch Kochsalz kann zum *Nachweis des Albumins* dienen. Versetzt man selbst sehr verdünnte Eiweiſslösung, die beim Kochen nur Opalescenz zeigt, mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung und dann mit etwas Eisenchlorid, so entsteht zuerst an der Berührungsschichte eine gelblichweiſse Zone, beim Umschütteln eine starke Trübung und nach einiger Zeit eine ziemlich starke Fällung. — Digerirt man Eiweiſslösung mit Eisenpulver, so wird Eisen aufgenommen und man erhält eine der dialysirten Eisenalbuminlösung ähnliche Flüssigkeit, deren Abdampfrückstand 1 bis 2 Proc. Eisen enthält. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd wird beim Digeriren mit Eiweiſslösung in beträchtlicher Menge gelöst, wie schon Berzelius in seinem Lehrbuche richtig angiebt.

O. Hammarsten (1) ist durch eingehende Untersuchung der in den Flüssigkeiten der Ovarialcysten enthaltenen Substanzen, welche Scherer als *Metalbumin* und *Paralbumin* bezeichnet hatte, zu der Erkenntniſs gelangt, daſs das Metalbumin eine dem Mucin sehr ähnliche, davon aber doch verschiedene Substanz sei, weshalb er für dasselbe den Namen *Pseudomucin* vorschlägt; dieses Pseudomucin steht jedenfalls zum *Colloïd* in naher Beziehung, doch ist die Art dieser Beziehung gegenwärtig noch nicht bekannt. — Das sogenannte *Paralbumin* ist nichts als ein Gemenge von Pseudomucin mit Serumalbumin und etwas Serumglobulin. — Zum *Nachweis* des Pseudomucins in Ovarialflüssigkeiten empfiehlt Hammarsten die auch von Anderen bereits angewendete Reaction, welche darin besteht, daſs das Pseudomucin beim Erhitzen mit Salzsäure eine alkalische Kupferoxydlösung unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 194.

J. Horbaczewski (1) hat das Verhalten des *Elastins der Pepsinverdauung* untersucht. Fein vertheiltes Elastin w von einer Auflösung von Pepsin in 1 Prom. Salzsäure bei leicht gelöst, die Lösung enthält zwei Substanzen, die als V dauungsproducte des Elastins aufgefafst werden müssen, welche die Namen *Hemielastin* und *Elastinpepton* vorgeschla werden. — Hemielastin ist gelblich, amorph, geschmack ziemlich leicht in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und kalien löslich, in heifsem Wasser fast unlöslich, die Lösun sind linksdrehend, $(\alpha)_D$ wurde = — 92,7° gefunden. Von weiteren Eigenschaften sind besonders folgende hervorzuheb Eine kalt bereitete wässerige Elastinlösung trübt sich beim hitzen zum Sieden und scheidet Flocken ab; beim Erkal wird die Flüssigkeit wieder allmählich klar. Wird Hemiela andauernd auf 100 bis 120° erwärmt, so wird es in einen Wasser unlöslichen Körper verwandelt, der alle Reactionen Elastins zeigt und als *structurloses Elastin* bezeichnet wi Das Hemielastin entsteht auch durch Einwirkung verdünn Säuren auf Elastin in der Wärme. — Elastinpepton ist gelbli amorph, geschmacklos, in kaltem und heifsem Wasser, sowie verdünntem Alkohol löslich, linksdrehend, in seinen Reactio den Peptonen aus den Eiweifskörpern sehr ähnlich. Durch hitzen von Elastin mit Wasser im zugeschmolzenen Glasro entsteht Elastinpepton. Durch einen Versuch an einem einer Magenfistel behafteten Menschen wurde erwiesen, d fein vertheiltes Elastin im Magen rasch verdaut wird.

A. Poehl (2) hat eine umfangreiche Schrift über das *V kommen und die Bildung des Peptons* aufserhalb des Verdauun apparates und über die Rückverwandlung des Peptons Dissertation der Universität in Dorpat vorgelegt.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 330. — (2) St. Petersburg 1882, Buch von Karl Rötger.

Pflanzenchemie.

Th. W. Engelmann (1) hat die *Sauerstoffausscheidung* *n Pflanzenzellen* im Mikrospectrum untersucht und folgendes efunden. Die Wirkung beginnt an der Grenze des äufsersten oth, erreicht ihre gröfste Stärke zwischen B und C und sinkt n hier, anfangs schnell, später langsamer, mit abnehmender Vellenlänge. Im Spectrum des Sonnenlichtes erfolgt dieser bfall langsamer, als in dem von Gaslicht und liegt für grüne nicht für braune und blaugrüne) Zellen ein Minimum (meist 5 bis 20 Proc.) im Grün etwa bei E—b und ein zweites Maxinum (bis über 36 Proc.) im Blaugrün etwa bei F.

W. P. Wilson (2) fand bei Versuchen über *Pflanzen-Athmung*, dafs Keimpflanzen, wenn sie von Luft umgeben sind, n der Zeiteinheit viel mehr Kohlensäure ausscheiden, als wenn ie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas gehalten werden. Verdünnung der Luft mit dem vierfachen Volumen Wasserstoff rückt die Kohlensäureausscheidung nicht, dagegen eine Verdünnung mit dem neunzehnfachen Volumen Wasserstoff bedeutend herab. Das Licht hat auf die Kohlensäureausscheidung keinen wesentlichen Einflufs. Daraus ergiebt sich, dafs die von den Pflanzen ausgeschiedene Kohlensäure nicht lediglich ein Product der *intramolekularen Athmung* ist, sondern dafs sie zum Theil als ein von dem Sauerstoff der Luft erzeugtes directes Oxydationsproduct angesehen werden mufs.

Ch. A. Vogler (3) suchte die *Schwankungen im Sauerstoffgehalte der atmosphärischen Luft* zu erklären. Er ist so wie Morley (4) der Ansicht, dafs die Ursache in den verticalen Luftströmungen liegt. Während aber Morley meint, dafs die in den Barometermaximis niedersinkende Luft Sauerstoffarmuth herbeiführe und dafs in den Minimis die unteren Luftschichten sauerstoffreich seien, meint Vogler, dafs während der Barometerminima die durch die Wirbel bewegte Luft sich gleich-

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **27**, 485. — (2) Sill. Am. J. [3] **23**, 423. — (3) Chem. Centr. 1882, 556. — (4) Siehe folgende Abhandlung.

mäſsig mische, daſs aber während der barometrischen Maxima die eingetretene Ruhe eine dem Dalton'schen Gesetze entsprechende Entmischung der Atmosphäre und Schichtung des Sauerstoffs eintreten lasse, welche unten einen gröſseren Gehalt des Sauerstoffs zur Folge habe. Morley glaubte in seinen Versuchen die Bestätigung seiner Annahme zu erblicken, während Jolly's (1) Versuche für Vogler sprechen. Dieser Widerspruch muſs also durch eine neue Kritik der bisherigen Versuchsergebnisse oder durch neue systematische Versuche gehoben werden. Vogler bespricht genauer, wo und wann diese Versuche anzustellen wären.

E. W. Morley (2) hat die mittleren Fehler bestimmt, mit denen die Angaben über den *Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft* behaftet sind. Zahlreiche Luftanalysen (3), deren Ergebnisse mit dem jeweilig herrschenden Wetter verglichen wurden, führten zu dem Schlusse, daſs die meisten Aenderungen in dem Sauerstoffgehalte der Luft durch vertical absteigende Strömungen verursacht werden. Manche Temperaturdepressionen sind durch solche absteigende Luftströmungen bewirkt und wenn diese stattfinden, fällt regelmäſsig der Sauerstoffgehalt der Luft.

Dumas (4) bespricht die wichtigsten Arbeiten, welche sich auf die Ermittelung des *Kohlensäuregehaltes der Luft* beziehen und empfiehlt, Kohlensäurebestimmungen mit guten Apparaten regelmäſsig auszuführen, damit man die Veränderungen genau kennen lerne.

E. H. Cook (5) hat neue Berechnungen angestellt über die Mengen der *Kohlensäure*, welche der *atmosphärischen Luft* continuirlich aus den verschiedenen Quellen geliefert werden und über jene Mengen, welche durch das pflanzliche Leben, durch niedere Organismen im Meere, sowie durch den Verwitterungsproceſs der Silicate der Atmosphäre wieder entzogen werden. Er gelangt zu dem Schlusse, daſs für die Entfernung

(1) JB. f. 1879, 207. — (2) Chem. News **45**, 283. — (3) Daselbst **45**, 284. — (4) Compt. rend. **94**, 589. — (5) Phil. Mag. [5] **14**, 387.

der Kohlensäure aus der Atmosphäre höchst wahrscheinlich mächtigere Bedingungen existiren, als für deren Erzeugung; mit absoluter Sicherheit läfst sich diefs nicht aussagen, weil die Grundlagen für die Berechnungen nicht genügend verläfslich sind. Wenn mehr Kohlensäure absorbirt als erzeugt wird, so mufs entweder, wie Brogniart annimmt, die Atmosphäre einst sehr reich an Kohlensäure gewesen sein, oder es mufs nach der Hypothese von St. Hunt die in den Kalkfelsen abgelagerte Kohlensäure aus der im Universum verbreiteten Atmosphäre herrühren, welche mit der unseren gleiche Beschaffenheit hat.

J. Reiset (1), ferner A. Muntz und E. Aubin (2) haben Untersuchungen über den *Kohlensäuregehalt* der *atmosphärischen Luft* ausgeführt. Die Beschreibung der angewendeten Methoden, sowie die erzielten Resultate müssen im Originale nachgesehen werden.

Risler (3) hat in *Calèves* die *Luft* auf ihren *Kohlensäuregehalt* untersucht. Er fand in 10000 Vol. Luft :

1872.	Monats-Mittel	Monats-Maximum	Monats-Minimum
August	2,998	3,492 am 9.	2,616 am 2.
September	3,020	3,123 am 12.	2,530 am 5.
October	2,958	3,067 am 25.	2,703 am 20.
November	3,043	3,204 am 15.	2,867 am 1.
December	3,058	3,215 am 11.	2,919 am 17.
1873.			
Januar	3,016	3,094 am 29.	2,889 am 30.
Februar	3,045	3,196 „ 28.	2,820 „ 20.
März	3,088	3,239 „ 26.	2,914 „ 20.
April	3,053	3,261 „ 1.	2,861 „ 28.
Mai	3,139	3,326 „ 3.	2,880 „ 25.
Juni	3,062	3,318 „ 8.	2,653 „ 22.
Juli	2,944	3,128 „ 1.	2,665 „ 7.

A. Muntz und E. Aubin (4) haben den *Ammoniakgehalt der Luft* bestimmt, welche Sie in einer Höhe von 2877 m auf-

(1) Ann. chim. phys. [5] 26, 145. — (2) Daselbst [5] 26, 222. — (3) Arch. ph. nat. [3] 8, 241; Compt. rend. 94, 1390. — (4) Compt. rend. 95, 788.

sammelten. Sie fanden im Mittel von acht Bestimmungen, welche vom 16. bis 23. August 1882 vorgenommen wurden, 0,00135 g Ammoniak in 100 cbm Luft; auch in den auf dieser Höhe gesammelten meteorischen Wässern wurde Ammoniak gefunden und zwar im Mittel für 1 Liter Regenwasser ungefähr 0,0002 g, demnach viel weniger, als die Regenwässer enthalten, welche in tieferen Regionen gesammelt werden. — Die in der Höhe von 2877 m gesammelten meteorischen Wässer erwiesen sich frei von Salpetersäure (1); Muntz und Aubin erklären diese letztere Thatsache damit, dafs in der Höhe von ungefähr 3000 m Gewitter mit electrischen Entladungen entweder nicht oder sehr selten vorkommen.

M. A. Ladureau (2) ist der Ansicht, dafs den Fettkörpern der Samen bei der *Keimung* eine wichtige Rolle zufällt, die darin besteht, dafs sie, indem sie sich unter dem Einflufs der Bodenfeuchtigkeit erhitzen und dem Keime die nöthige Wärme und Electricität zu seiner Entwickelung zuführen, ihn beleben und durch die Umsetzung in Glycerin und Fettsäuren vielleicht in Glucose zur Ernährung der jungen Pflanze und zur Bildung der Gewebe dienen. — Das Fett frischer normaler Samen wurde immer neutral, jenes alter, nicht mehr keimfähiger Samen immer sauer gefunden. — Das Aufhören der Keimfähigkeit alter Samen hat die Säuerung ihrer Fettstoffe unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft zur Ursache.

J. E. Reynolds (3) hat, um die *Wirkung metamerer Körper auf die Pflanze* zu studiren, eine Anzahl Pflanzen von *Nicotiana longiflora* unter sonst gleichen Bedingungen cultivirt, nur wurden die einen mit einer Auflösung von *Ammoniumsulfocyanat*, die anderen mit einer Auflösung von *Thioharnstoff* begossen; es zeigte sich bald eine sehr verschiedene Wirkung; die Pflanzen, welche Ammoniumsulfocyanat erhielten, verkümmerten, während die mit Thioharnstofflösung begossenen sich üppig entwickelten.

(1) Compt. rend. 95, 919. — (2) Chem. Centr. 1882, 44. — (3) Chem. News 46, 271.

A. Mori (1) hat, um die Hypothese von Baeyer bezüglich der *ersten Producte der Pflanzenassimilation* zu prüfen, niedere und höhere Pflanzen, welche mit Chlorophyll versehen, im Sonnenlichte assimilirt hatten, auf Aldehyde untersucht und dieses in allen Fällen nachgewiesen, weshalb er die Hypothese von Baeyer, dafs die *Kohlensäure* mit Wasser unter dem Einflusse des Lichtes in der Pflanze in Formaldehyd und Sauerstoff zerfällt, für bestätigt hält.

L. Just (2) hat Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die *Pflanzen Kohlenoxyd assimiliren* können. Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen : 1. Das von aufsen dargebotene Kohlenoxyd wird von grünen, beleuchteten Pflanzen nicht verarbeitet. 2. Kohlenoxyd wirkt auf Lemnapflanzen (und wohl auch auf andere) schädlich, doch erst bei einem Gehalte von über 10 Proc. der umgebenden Atmosphäre. Die Schädigungen zeigen sich in einer Störung der Chlorophyllbildung, Verminderung der Assimilation, geringerem Wachsthum, geringerer Neubildung von Organen. Die Schädigung wird bei einem Gehalte der Atmosphäre von 20 Proc. Kohlenoxyd erst nach 3 Wochen deutlich bemerkbar, tritt aber um so schneller ein, je höher der Gehalt an Kohlenoxyd ist. Die Pflanzen können die erlittene Schädigung nach der Entfernung des Kohlenoxydgases zum Theil wieder ausgleichen, wenn die Einwirkung des Gases nicht zu lange währte und dasselbe nicht in zu grofser Quantität vorhanden war. 3. Den Chlorophyllkörpern kommt keine besondere Befähigung zu, das Kohlenoxydgas zu absorbiren.

F. C. Phillips (3) hat Versuche über die *Aufnahme von Metalloxyden durch die Pflanzen* ausgeführt, indem Er verschiedene Pflanzen in Blumentöpfen zog, die mit Erde gefüllt waren, welcher Er eine bestimmte Menge der fraglichen Metallverbindung beigemengt hatte. Die erzielten Resultate sind in folgenden Sätzen zusammengefafst : 1. Gesunde, unter günstigen

(1) Chem. Centr. 1882, 565. — (2) Chem. Centr. 1882, 642. — (3) Chem. News 46, 224.

Bedingungen wachsende Pflanzen nehmen durch ihre Wurzeln kleine Mengen von Blei, Zink, Kupfer und Arsen auf. 2. Blei und Zink können auf diesem Wege in die Gewebe gelangen, ohne dafs eine Störung im Wachsthum, der Ernährung und den Functionen der Pflanze erfolgt. 3. Kupfer und Arsen üben einen entschieden giftigen Einflufs aus; wenn sie in gröfserer Menge vorhanden sind, hemmen sie die Wurzelbildung und tödten die Pflanze entweder, oder sie stören bedeutend deren Ernährung und Wachsthum. — Kupfer, Zink, Arsen und Blei scheinen unter gewissen Umständen in den Geweben der Pflanzen abgelagert zu werden.

A. Étard und L. Olivier (1) haben nachgewiesen, dafs manche *Algen,* wie *Beggiatoa, Oscillaria* und *Ulothrix* im Stande sind, die *schwefels. Salze* zu reduciren und aus ihnen Schwefel abzuscheiden, den man in ihren Zellen findet. Plauchud (2) bemerkt, dafs Er schon im Jahre 1877 eine Arbeit veröffentlicht habe, in welcher die Reduction der schwefels. Salze durch Algen behandelt wird.

H. de Vries (3) hat die *Function der harzartigen Substanzen in den Pflanzen* besprochen.

O. Loew und Th. Bokorny (4) haben eine zweite Auflage von Ihrer (5) Schrift : „Die chemische Ursache des Lebens" unter dem Titel : *Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma* veröffentlicht. — Dieselben (6) wenden sich gegen eine von E. Baumann herrührende kritische Besprechung Ihrer (7) Schrift : „Die chemische Ursache des Lebens". — Darauf erwidert E. Baumann (8); Er bespricht die Behauptungen von Loew und Bokorny und schliefst mit dem Ausspruche, dafs Er dieselben nach wie vor für unbewiesen halten mufs.

J. Reinke (9) erwidert auf die von Loew und Bokorny (10)

(1) Compt. rend. **95**, 846. — (2) Daselbst **95**, 1368. — (3) Arch. néerland. **17**, 59. — (4) München 1882, Commission bei Jos. Ant. Finsterlin. — (5) JB. f. 1881, 1005. — (6) Pflüger's Arch. Physiol. **28**, 94, 97. — (7) JB. f. 1881, 1006. — (8) Pflüger's Arch. Physiol. **29**, 400. — (9) Ber. 1882, 107. — (10) JB. f. 1881, 1006.

gemachten Einwendungen, betreffend die *reducirenden Eigenschaften lebender Zellen*. Er zweifelt nicht an der Richtigkeit der Beobachtungen von Loew und Bokorny, kann sich aber den Deutungen, welche sie ihren Beobachtungen geben, sowie den Schlüssen, welche sie daraus ziehen, nicht anschliefsen. — O. Loew und Th. Bokorny (1) antworten darauf, Sie theilen neue Reactionen mit chlorophyllfreien Zellen mit, geben die Gründe für das Mifslingen der Reaction bei manchen Objecten an und meinen demnach die Bedenken von Reinke gegen Ihre Schlufsfolgerungen beseitigt zu haben.

J. Reinke (2) lieferte einen Beitrag zur Kenntnifs der *leicht oxydirbaren Verbindungen des Pflanzenkörpers*. Angeregt durch die Beobachtung, dafs der Saft der Kartoffel, ferner der völlig weifsen Spielart von Beta vulgaris an der Luft in Folge stattfindender Oxydation sich bald dunkel färben, hat Er versucht, die sich färbenden, leicht oxydirbaren Substanzen rein darzustellen. Aus dem Rübensaft erhielt Er einen farblosen Körper, das *Rhodogen*, welcher an der Luft in einen rothen Farbstoff, das *Betaroth* übergeht; dieses Betaroth zeigt in seinem ganzen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Alkannaroth. Die Isolirung des Chromogens aus den Kartoffelknollen ist nicht in ganz befriedigender Weise gelungen. Auch in den Knollen von Dahlia variabilis, im Aethalium septicum in der Wurzel von Daucus Carota kommen leicht oxydirbare Substanzen vor. — Demnach finden sich in den Geweben von Pflanzen sehr verschiedener Familien leicht oxydirbare Substanzen, welche wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehören; es ist kaum zweifelhaft, dafs ihnen eine wesentliche Function im Stoffwechsel zufällt. Sie gehören wahrscheinlich der regressiven Reihe an und sind vielleicht aus der Spaltung der Eiweifskörper hervorgegangen; es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen ihnen und den Functionen der Athmung zu muthmafsen. Vielleicht wirken sie in analoger Weise durch

(1) Ber. 1882, 695. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 263.

Spaltung des Sauerstoffmoleküles, wie diefs von Hopp Seyler (1) für den Palladiumwasserstoff nachgewiesen ist.

E. Schunck (2) hat einen Aufsatz über die zur Bezeic nung der Farben gebräuchlichen Ausdrücke und über die *Fark der verbleichten Blätter* veröffentlicht. Er bespricht das Etio der dem Lichte nicht ausgesetzt gewesenen Pflanzentheile, d Entstehen des Chlorophylls bei der Einwirkung des Licht die verschiedenen Abstufungen der grünen Färbung der Blätt welche wahrscheinlich durch Beimischung anderer Farbsto zum Chlorophyll hervorgebracht werden, endlich die Farben d Blätter im Herbste. — Die Farbstoffe der verfärbten Blätt werden allgemein für Derivate des Chlorophylls gehalten, welc bei der Einwirkung von Luft und Licht aus dem letzteren e stehen. Schunck erhielt bei der Zersetzung des *Chlorophy* einen rothen, krystallisirenden Körper, der sich aber in seine Verhalten von dem rothen Farbstoffe der herbstlichen Blätt wesentlich unterscheidet; dieser letztere Farbstoff steht dem d Rose und der rothen Blumen überhaupt nahe; er existirt nic in den grünen Blättern, sondern entsteht erst, wenn dieselb absterben. — Der gelbe Farbstoff der herbstlichen Blätter, v Berzelius *Xanthophyll* genannt, soll, wie einige annehme mit Fremy's (3) *Phylloxanthin* identisch sein, welches imm neben dem Chlorophyll in den grünen Blättern sich findet. I Angaben über die Eigenschaften des *Xanthophylls* sind nic durchgehends richtig; Schunck fand folgendes : Es ist lösli in Wasser, unlöslich in Aether, wird durch Säuren nicht grü die Absorptionsstreifen, welche es zeigt, gehören einer Veru reinigung mit Chlorophyll an, im reinen Zustande zeigt es kei Absorptionsstreifen, sondern eine Verdunkelung des Blau. : giebt mit Bleizucker einen gelben, mit Eisenchlorid einen grün Niederschlag. — Schunck ist der Ansicht, dafs die grün Blätter neben dem Chlorophyll verschiedene Mengen von Xanth phyll enthalten; wenn das Chlorophyll zersetzt ist, sehen v den übrig bleibenden gelben Farbstoff der herbstlichen Blätt

(1) JB. f. 1879, 189. — (2) Chem. News 45, 17. — (3) JB. f. 1860, 5

Nach R. Sachsse (1) läfst sich sowohl aus Benzol- als alkoholischen Lösungen von *Chlorophyll* (2) durch Thierkohle ein grüner Farbstoff niederschlagen. Diesen kann man danach aus letzterer zweckmäfsig durch Behandeln mit Chloroform wiedergewinnen, indefs entzieht dasselbe ihn nur sehr langsam der Kohle. — Mit Hülfe dieses Verfahrens lassen sich auch die grünen Farbstoffe in Pflanzentheilen bestimmen und ergab es sich beispielsweise, dafs grüne Blätter von *Allium ursinum* etwa 9 Proc. an Farbstoff enthalten.

Ad. Perrey (3) hat Untersuchungen über die *Abstammung des Zuckers in den Pflanzen* angestellt. Er fand in den Blättern der Schminkbohne vom 29. Juni bis 29. Juli keinen Traubenzucker; in den Zweigen erschien er am 7. Juli und war auch am 29. Juli noch nachweisbar; daraus schliefst Perrey, dafs der *Traubenzucker* nicht ein directes Product der Thätigkeit des Chlorophylls ist. *Rohrzucker* war in den Blättern constant vom 29. Juni bis 29. Juli enthalten. Wenn man sich die Bildung des Rohrzuckers aus der Stärke nach der Formel $C_{18}H_{30}O_{15} + 2H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{12}O_6$ denkt, so müfste man neben dem Rohrzucker immer Traubenzucker finden und da diefs nicht der Fall ist, so hält Perrey den Rohrzucker für ein directes Product der Chlorophyll-Thätigkeit. Der Traubenzucker, welcher nie ohne Rohrzucker in den Pflanzen gefunden wird, rührt von der Spaltung des letzteren her. Die kleine Stärkemenge in der chlorophyllhaltigen Zelle kann von einer secundären Reaction zwischen Trauben- und Rohrzucker abstammen, in dem Samen vereinigen sich auch beide Zuckerarten zu Stärke, indem sich je 1 Mol. der beiden verbindet.

H. Pellet (4) hat das Vorkommen von *Ammoniak in Pflanzen* studirt. Nach einem eigenthümlichen Verfahren bestimmte Er das Ammoniak quantitativ in den Rübenblättern, Zuckerrübenwurzeln, Zuckerrübensamen und Getreidesamen.

(1) Leipz. naturf. Ges. Ber. 1882, 5. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1010. — (3) Compt. rend. 94, 1124. — (4) Chem. Centr. 1882, 41.

Das Ammoniak ist in diesen Pflanzentheilen zumeist als *Amm nium-Magnesiumphosphat* enthalten.

E. Schulze und J. Barbieri (1) haben das Vorkomm von *Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern* constati

C. Amthor (2) hat Studien über das *Reifen der Trau* angestellt. Er untersuchte in drei Intervallen, nämlich zur Z beginnender Reife, fast vollendeter Reife und gänzlich voll deter Reife den *Most*, die Kerne und den nach vollkomme Vergährung des Mostes resultirenden *Wein* und erhielt folge Resultate : 1. Bei beginnender Reife wird der Traubenm ärmer an Asche. 2. In gleichem Maſse, wie die Asche, v mindert sich die *Phosphorsäure* des Mostes. 3. Beibe ginnend Reife wird nach Vergähren des Mostes der Wein immer extra ärmer. 4. Bei der Gährung des Mostes wird Phosphorsäure Hefebildung verbraucht und zwar desto mehr, je mehr Zuc vorhanden ist. 5. Der Aschengehalt der Traubenkerne ste bei beginnender Reife langsam, ebenso der Gehalt an Phosph säure, beides sowohl auf trockene, als auf frische Kerne rechnet. 6. Das Verhältniſs der Phosphorsäure zur Asche Mostes ist in allen drei Perioden fast constant dasselbe 1 : 7. Das Verhältniſs der Phosphorsäure zur Asche der Kerne ebenfalls in allen Perioden constant 1 : 3½. — Diese Resul werden zu folgenden Schlüssen benützt : 1. Der Extractge aus unreifen Beeren gekelterter Weine ist höher, als der reifen Trauben bereiteter. 2. Aus unreifen Trauben bere Weine enthalten mehr Phosphorsäure, weil schon der Most gewöhnlich viel Phosphate enthält und weil bei der Gähr eines zuckerarmen Mostes wenig Phosphorsäure zur Hefebild verbraucht wird. 3. Da in den Samen das Verhältniſs Phosphorsäure zur Asche constant 1 : 3½ bleibt, wiewohl A und Phosphorsäure beim Reifen constant zunehmen, da fe im Moste das Verhältniſs der Phosphorsäure zur Asche, wie letztere bei der Reife beständig abnimmt, constant 1 : 9½ bl so muſs eine gewisse Quantität der Asche des Mostes, die

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 145. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 9, 2

cht mehr in den Samen und auch nicht mehr im Moste findet, nweg- und wahrscheinlich in den Stamm hinüberwandern. — ie früheren Arbeiten auf diesem Gebiete widersprechen sich äufig, am meisten ist die Ansicht vertreten, dafs beim Reifen er Früchte der Aschengehalt des Saftes und Fruchtfleisches estándig zunehme. — Aus dem stets gleichbleibenden Verältnifs der Phosphorsäure zur Asche des Mostes und dem der hosphorsäure zur Asche des Samens und dem sich bei der eife vermindernden Gesammtaschengehalt des Mostes geht ervor, dafs ein Theil der an Phosphorsäure gebundenen Basen, auptsächlich Kali, frei werden mufs und an eine andere Säure ritt; da nun bewiesenermafsen die freie Weinsäure der Traubeneeren beim Reifen gröfstentheils in Weinstein umgewandelt ird, so wird also das vorher an Phosphorsäure gebundene Kali ur theilweise an Weinsäure treten. Das sämmtliche Kali ist lso nicht, wie Neubauer (1) annimmt, vorhanden, um die freie Weinsäure beim Reifen zu neutralisiren, sondern freie Weinsäure ist theilweise vorhanden, um das Kali, welches vorher an Phosphorsäure (die von den Samen aufgenommen wurde) gebunden war, nun zu saurem weins. Kali zu binden.

E. Johanson (2) hat *Weidengallen* untersucht. Er fand, dafs in denselben kein anderer Stoff sich findet, als in den normalen Pflanzentheilen und dafs auch nur eine wenig gröfsere Ansammlung von Gerbstoff in ihnen stattfindet, keineswegs in dem Mafse, wie in den Galläpfeln.

C. F. Cross und E. J. Bevan (3) haben Ihre (4) Untersuchungen über die *Bastfasern* fortgesetzt. Sie betrachten die Substanz der *Jutefaser* als eine Verbindung der *Cellulose* mit einem complicirten aromatischen, chinonartigen Körper von der Formel $C_{19}H_{22}O_9$, der in die Gruppe der Gerbsäuren gehört. — Durch Einwirkung von Chlor auf die Jutefaser entsteht ein gechlortes Product, das nach der Formel $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ zusammengesetzt ist; in dieser Verbindung soll das Chloranil den Kern

(1) Vgl. JB. f. 1869, 798. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 455. — (3) Chem. News **45**, 38; Chem. Soc. J. **41**, 38. — (4) JB. f. 1881, 1008.

bilden, um den herum sie aufgebaut ist. Den Hauptbes
theil der Jutefaser bildet eine Verbindung, welche zwische
Cellulose und den Gerbsäuren steht, dieselbe wird *Bastos*
nannt, Cellulose findet sich in der Jutefaser in untergeord
Menge. Sowie es verschiedene Cellulosen giebt, so exi
auch verschiedene Bastosen; die aromatischen Derivate
Bastosen werden *Bastine* genannt. — Cross und Bevan fi
verschiedene Argumente für die Möglichkeit der Umwan
von Kohlehydraten in aromatische Substanzen an, Sie z
ferner, dafs die Birnen-Concretionen in Cellulose und ein C
bastin umgewandelt werden können, Sie besprechen die
stammung der Gerbsäuren, die Reactionen, welche die Jute
bei hohem Druck erleidet, die Reduction des Indigo durch
die Reaction des Leinsamenöls auf Schwefelsäure und I
achtungen über die Chlorbastine, endlich besprechen Sie
Bildung höherer Verbindungen in der Pflanze aus Kohlen
und Wasser.

E. Fremy und Urbain (1) haben die im Pflanzenr
sehr verbreitete *Vasculose* untersucht; dieselbe wird rein
besten aus *Hollundermark* dargestellt. Man extrahirt das
zuerst mit den neutralen Lösungsmitteln und verdünnten a
schen Laugen, kocht hierauf mit verdünnter Salzsäure, un
Paracellulose in Cellulose zu verwandeln und entfernt die C
lose mit ammoniakalischer Kupferlösung, welche man zeh
nach einander einwirken läfst. Die so bereitete Vasculos
schwach gelblich gefärbt und zeigt unter dem Mikroskop
unveränderte Gewebsstructur. — Die Vasculose ist unl
in allen neutralen Lösungsmitteln, sie wird durch Kochen
verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, sowie
alkalischen Laugen nicht angegriffen, concentrirte Schwefel
verändert sie nur langsam unter Wasserentziehung. Oxydat
mittel, wie Salpetersäure, Chromsäure, übermangans. Ka
Chlor, unterchlorigs. Salze, Brom u. s. w. verwandeln die C
lose rasch in Harzsäuren, von denen einige in Alkohol unlö

(1) Compt. rend. 94, 108.

andere in Alkohol und Aether löslich sind. Der atmosphärische Sauerstoff scheint im Laufe der Zeit die Vasculose in Harzsäuren zu verwandeln, die in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind; durch diese Reaction wäre vielleicht jene Veränderung zu erklären, welche manche Hölzer an der Luft erleiden. — Salpetersäure erzeugt aus der Vasculose *Nitroverbindungen*, welche der Nitrocellulose ähnlich sind. — Bei der Einwirkung alkalischer Laugen unter hohem Druck bei ungefähr 130° geht die Vasculose in Lösung, es entstehen dabei Harzsäuren. Durch schmelzendes Aetzkali wird die Vasculose in *Ulminsäure* verwandelt. — Die Vasculose ist jene Substanz, welche bei der trockenen Destillation des Holzes die Hauptmenge der Essigsäure und des Holzgeistes liefert. — Nach der Elementaranalyse kommt der Vasculose die Formel $C_{18}H_{20}O_8$ zu; Schwefelsäure erzeugt aus derselben einen Körper von der Formel $C_{18}H_{18}O_7$. Durch Oxydation der Vasculose entsteht die in Alkohol lösliche Säure $C_{18}H_{14}O_{11}$; durch Einwirkung von Aetzkali entsteht die in Alkohol lösliche Säure $C_{18}H_{16}O_6$ und die in Aether lösliche Säure $C_{15}H_{10}O_6$. Das Verhalten der Vasculose gegen Reagentien, besonders aber ihre Widerstandsfähigkeit macht das Verhalten vieler Pflanzenfasern und -Gewebe verständlich.

A. Muntz (1) hat in den Samen der *Leguminosen* ein Gummi aufgefunden, welches Er *Galactin* nennt. Dasselbe wird erhalten, indem man gepulverten Luzernesamen mit Wasser extrahirt, dem ein wenig Bleizucker zugesetzt ist, die Flüssigkeit mit Oxalsäure vom Blei und mit Kalkwasser von der überschüssigen Oxalsäure befreit, hierauf auf die Hälfte eindampft und mit Alkohol fällt. Der Niederschlag wird durch Waschen mit Weingeist, durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. — Das Galactin quillt im Wasser und löst sich allmählich darin, wie das arabische Gummi, zu einer schleimigen, benden Flüssigkeit, welche nicht durch Bleizucker, wohl ber durch basisches Bleiacetat gefällt wird. Die Zusammentzung des Galactins wird durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausge-

(1) Compt. rend. 94, 453.

drückt; es ist stark rechtsdrehend, liefert beim Behandeln m Salpetersäure viel Schleimsäure und beim Kochen mit verdünnte Mineralsäuren ein Gemenge von Galactose und einem unkry stallisirbaren Zucker; durch Speichel und Pankreassecret konnt es nicht saccharificirt werden. Vielleicht ist das Galactin di Muttersubstanz für den Milchzucker der Herbivoren.

G. Goldschmiedt (1) hat beobachtet, dafs aus de Rissen der Rinde alter und junger *Maulbeerbäume* eine salzi schmeckende Flüssigkeit ausfliefst, welche namentlich an de dem Windanfalle exponirten Seite zu krystallinischen Kruste eintrocknet, die im wesentlichen aus *bernsteins. Kalk* bestehe Goldschmiedt meint, dafs die Bernsteinsäure durch eine Gährungsprocefs aus der im Safte des Maulbeerbaumes vo kommenden Aepfelsäure entstanden sein könne.

G. Spica (2) hat in *Psoroma crassum*, Var. *cäspitosa* *Usninsäure* und eine neue Säure gefunden, für welche letzte Er den Namen *Psoromasäure* vorschlägt, sie ist nach der Form $C_{20}H_{14}O_9$ zusammengesetzt.

R. Scheibe (3) hat eine krystallographische Untersuchung des *Lupinins* und einiger *Lupininsalze* ausgeführt.

O. Hesse (4) wendet sich gegen Reinke und Rode wald (5), welche meinen, das *Phytosterin* sei ein Gemenge vo *Paracholesterin* und *Cholesterin*. Das Phytosterin verhält sic gegen Chloroform und Schwefelsäure genau so wie das Chole sterin, da sich aber das Paracholesterin anders verhält, so is die Verschiedenheit von diesem und dem Phytosterin erwiesen

E. Erdmann und G. Schultz (6) haben Untersuchungen über die Constitution des *Hämatoxylins* und *Hämateïns* ausge führt, durch deren Resultate manche ältere Angaben berichtig werden. Die Untersuchung des Acetylderivates, welches au Hämatoxylin durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht, er gab, dafs dasselbe nur fünf Acetylgruppen enthält, F. Reim (7

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 265. — (2) Gazz. chim. ital. 12 431. — (3) Ann. Phys. Beibl. 6, 780. — (4) Ann. Chem. 211, 283. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 1016. — (6) Ann. Chem. 216, 232. — (7) JB. 1871, 484.

te deren sechs angenommen. — Das *Hämateïn* wurde durch ydation einer ammoniakalischen Hämatoxylinlösung an der ft und Fällung derselben in der Siedehitze durch Essigsäure reitet, es war schön krystallinisch, verlor bei 120° nichts am wichte und gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche der rmel $C_{16}H_{12}O_6$ entsprechen; es erwies sich entgegen den Anben von Benedikt (1) als stickstofffrei. Aus kochendem asser, sowie aus concentrirter Salzsäure kann man das Häteïn umkrystallisiren, concentrirte Schwefelsäure löst es zu er rothen Flüssigkeit, aus der Wasser einen mennigrothen, nig haltbaren Körper fällt. Schweflige Säure, sowie saures hwefligs. Alkali lösen Hämateïn zu einer farblosen Flüssigit, es findet keine Reduction statt, sondern es entstehen Adtionsproducte. Es gelang nicht, durch Reductionsmittel das hmateïn in Hämatoxylin zu verwandeln. Reim's (2) und Erdann's (3) Hämateïne sind verschiedene Oxydationsproducte des hmatoxylins, wahrscheinlich von gleicher empirischer Zusammsetzung. — Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure entht aus Hämatoxylin zuerst ein rother Körper, der sich nicht greifbarer Form gewinnen liefs, dann beim Erhitzen in geilossenen Röhren ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, von nen ein kleiner Theil mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wähid der andere eine schwarze, in Benzol lösliche Masse bildet. Beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak entsteht ein ckstoffhaltiger Körper von den Eigenschaften eines Amidonols. — Die Beobachtung von R. Meyer (4), dafs bei der ckenen Destillation des Hämatoxylins ein Gemenge von Rercin und Pyrogallussäure entsteht, wurde bestätigt, ferner rde beobachtet, dafs das Hämatoxylin beim Schmelzen mit tzkali Ameisensäure liefert.

J. J. Hummel und A. G. Perkin (5) haben einige neue Verbindungen des *Hämateïns* (s. oben) und *Brasileïns* (2) dargestellt

(1) Vgl. JB. f. 1875, 847. — (2) JB. f. 1871, 484 f. — (3) JB. f. 1858, 473. — (4) JB. f. 1879, 904. — (5) Ber. 1882, 2337.

und untersucht. Sie beschreiben bequeme Methoden, um größ Mengen dieser Verbindungen rein krystallisirt darzustellen. Du Einwirkung von kalter, concentrirter Schwefelsäure auf Hä teïn wird eine krystallinische Verbindung von der Zusamm setzung ($C_{16}H_{11}O_5$, H)SO_4 erhalten, für welche der Name *sau Isohämateïnsulfat* vorgeschlagen wird; diese Verbindung spal leicht einen Theil ihres Schwefels als Schwefelsäure ab, de gemäß ist sie keine Sulfosäure, sie scheint vielmehr die Eig schaften eines Schwefelsäureäthers zu besitzen. — Durch] hitzen von Hämateïn mit concentrirter Salzsäure in zugeschm zenen Röhren auf 100° entsteht *Isohämateïnchlorhydrin* von (Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_5Cl$. Bromwasserstoffsäure erzeu unter analogen Bedingungen *Isohämateïnbromhydrin*, $C_{16}H_{11}O_5$] Durch Einwirkung von Silberoxyd auf die letzten beiden V bindungen entsteht das *Isohämateïn*, $C_{16}H_{12}O_6$, welches in sein Eigenschaften von dem Hämateïn abweicht, daher mit die isomer ist. — Aus dem Brasileïn erzeugt concentrirte ka Schwefelsäure *saures Isobrasileïnsulfat* von der Form $C_{16}H_{11}O_4HSO_4$, Salzsäure erzeugt bei 100° *Isobrasileïnchl hydrin*, $C_{16}H_{11}O_4Cl$ und Bromwasserstoffsäure erzeugt *Isobra leïnbromhydrin*, $C_{16}H_{11}O_4Br$. Diese neuen Verbindungen färb viel intensiver als Brasileïn und Hämateïn und sind auch v beständiger als diese. Die Leichtigkeit, mit welcher Hydrox gegen Chlor und Brom ausgetauscht wird, spricht dafür, da dasselbe mehr alkoholartig als phenolartig ist. Die Bildung d beschriebenen Verbindungen ist eine Stütze für Baeyer Ansicht, daſs Hämateïn zu den Phtaleïnen gehört.

A. Spiegel (1) zeigte, daſs durch Erhitzen mit 2 proc tiger Schwefelsäure auf 140° die *Euxanthinsäure* glatt gespalt wird in *Euxanthon* und *Glycuronsäureanhydrid*. Die *Hamathin säure* Erdmann's (2) hält Er für den neutralen Schwefelsäur äther der Glycuronsäure. Ueber die Natur und den Ursprun der Euxanthinsäure äuſsert Spiegel folgende Ansichten: D Euxanthinsäure ist eine glycosidartige Verbindung von Euxa

(1) Ber. 1882, 1964. — (2) J. pr. Chem. 33, 90; 37, 385.

[illegible] und Glycuronsäure, ihre Formel ist $C_{19}H_{18}O_{11}$, ihr Anhydrid, das *Euxanthin*, ist nach der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ zusammengesetzt. Die Angabe, daſs die Euxanthinsäure aus einem Abgange des Harnes von Kameelen und Elephanten stamme, stieſs auf Unglauben, wird aber durch Spiegel's Untersuchung gestützt, jedenfalls ist der Thierkörper die Entstehungsstätte der Säure; allerdings muſs ein dem Euxanthon nahe verwandter Körper in der genossenen Nahrung enthalten gewesen sein. Schmid (1) vermuthete in dem *Mangostin* diesen Körper.

E. J. Maumené (2) giebt an, daſs das *Oenocyanin*, der Farbstoff der schwarzen Weintrauben und der Rothweine, durch Oxydation eines ungefärbten Körpers entsteht.

E. Harnack und R. Zabrocki (3) haben das *Erythrophleïn*, eine Base aus der Rinde von *Erythrophleum guineense*, untersucht. Die freie Base ist ein gelber Syrup von deutlich alkalischer Reaction, in Wasser kaum löslich, in Alkohol, Aether, Amylalkohol und Essigäther leicht löslich, in Benzol und Petroleumäther unlöslich; die Salze der Base konnten nur als klare [illegible] erhalten werden, welche beim Eintrocknen spröde amorphe Massen lieferten. Die Lösungen dieser Salze geben mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien die bekannten Niederschläge. Durch kochende Salzsäure wird das Erythrophleïn [illegible] zersetzt und es liefert dabei eine stickstofffreie krystallinische Säure, die *Erythrophleïnsäure*, und eine flüchtige Base, welche der Name *Manconin* vorgeschlagen wird.

Lecoq de Boisbaudran (4) hat einen *violetten Farbstoff* aus niederen Organismen dargestellt, welche sich auf *Mehlkleister* entwickeln, der längere Zeit in feuchter Luft aufbewahrt wurde. Dieser Farbstoff ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sowie in Aether; im trockenen Zustande ist er metallisch glänzend ähnlich den Anilinfarben. Die Lösungen zeigen ein Absorptionsspectrum, werden durch Salzsäure anfangs blau oder

(1) JB. f. 1855, 725. — (2) Compt. rend. 95, 924. — (3) Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. 15, 403. — (4) Compt. rend. 94, 562.

blaugrün gefärbt, später entfärbt; durch Aetznatron an
grün, bald darauf röthlichgelb.

L. Errera (1) hat in verschiedenen *Mucorineen Gly*
nachgewiesen.

W. Grüning (2) hat einen Beitrag zur Chemie der
phaeaceen geliefert durch die Untersuchung von *Nymphaea*
und *Nuphar luteum*. Dieselbe umfafst die quantitativen
lysen der Rhizome und Samen beider Pflanzen und zwar wu
bestimmt : Feuchtigkeit, Asche, Fett, in Aether lösliches
in Aether unlösliches Harz und Phlobaphen, Schleim, Gerbs
durch Kupferacetat nicht fällbare Säuren, Glucose, Sacchs
Metarabinsäure, in verdünnter Natronlauge lösliche, durch
hol nicht fällbare Substanzen, Stärke, pararabinartige Subs
Eiweifs, Lignin, Mittellamelle, Cellulose. — Aus dem Rh
von Nuphar wurde ein Alkaloïd, das *Nupharin* erhalten;
selbe ist amorph, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Ae
Amylalkohol, Aceton und verdünnten Säuren; in Petroleum
ist es fast unlöslich. In der sauren Auflösung bringen di
gemeinen Alkaloïdreagentien die entsprechenden Niedersc
hervor. Löst man Nupharin in verdünnter Schwefelsäure
erwärmt auf dem Dampfbade, so wird die Lösung nach
Stunde braun und dann allmählich schwarzgrün. Setzt
nun einige Tropfen Wasser zu, so verschwindet diese F
sofort und es scheidet sich ein voluminöser gelbbrauner Ni
schlag ab. Stellt man die schwefels. Lösung des Nuph
über Schwefelsäure und Kalk, so nimmt sie nach 10 bi
Tagen eine prachtvoll grüne Farbe an, die im Verlauf wei
10 Tage an Intensität zunimmt, bis sie schliefslich in d
blaugrün übergeht; fügt man nun einige Tropfen Wasse
so verschwindet diese Farbe unter Ausscheidung eines g
krystallinischen Niederschlages. Das Nupharin ist geschn
los, seine Lösungen in verdünnten Säuren schmecken int
bitter. Nach den Elementaranalysen kommt dem Nuphari

(1) Belg. Acad. Bull. [3] 4, 451. — (2) Arch. Pharm. [3]
589, 736.

Formel $N_2C_{18}H_{24}O_2$ zu. Das Alkaloïd ist optisch inactiv und nicht giftig. — Aus dem Rhizom der Nymphaea alba wurde ein dem Nupharin ähnliches, aber damit doch nicht identisches Alkaloïd erhalten. In den Samen von Nuphar, sowie in den Blüthen und Samen von Nymphaea wurde kein Alkaloïd aufgefunden. — Eingehend wurden noch die aus Nuphar und Nymphaea dargestellten Gerbsäuren, die *Nuphargerbsäure* und die *Nymphaeagerbsäure*, sowie deren Spaltungsproducte untersucht.

W. R. Criper (1) hat drei *indische Holzarten* und zwar I. das Holz von *Mangifera indica*, II. von *Shorea robusta* und III. von *Butea frondosa* analysirt mit folgenden Resultaten :

	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	42,72	43,58	40,61	Proc.
Wasserstoff	5,70	5,45	5,11	„
Sauerstoff und Stickstoff . .	36,23	38,09	35,36	„
Asche	2,88	1,24	6,25	„
Sand	2,97	0,44	1,00	„
Wasser	9,50	11,20	11,67	„

G. Dupetit (2) hat nachgewiesen, dafs mehrere *efsbare* [Sch]*wämme*, wie *Boletus edulis*, *Amanita caesarea*, *Amanita* [va]*ginata*, *Amanita rubescens*, *Agaricus campestris*, *giftige Sub*[sta]*nzen* enthalten von der Natur der löslichen Fermente. Wenn [ma]n nämlich den frischen Saft dieser Schwämme Thieren sub[cut]an einverleibt, so treten Vergiftungserscheinungen ein, denen [zu]weilen bald der Tod folgt. Diese giftigen Substanzen sind [un]löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aethyl[alk]ohol, Methylalkohol; sie werden aus dem Safte der Schwämme [ge]fällt durch Alkohol, Gerbsäure, basisch essigs. Blei und sie [we]rden mit niedergerissen, wenn man in der Flüssigkeit einen [Ni]ederschlag von Kalkphosphat erzeugt.

C. Böhmer (3) hat einige *Gemüsearten*, und zwar *Spinat*, [E]*rbse*, *Buffbohne*, *Spargel*, *Steckrübenstengel*, *Kopfsalat*, *Möhre*, [Ko]*hlrabi*, *Blumenkohl*, *Schminkbohne*, *Zuckerhut*, *Champignon*

(1) Chem. News **46**, 187. — (2) Compt. rend. **95**, 1367. — (3) Landw. [Ver]s.-Stat. **28**, 247.

und *Trüffel* auf ihren *Gehalt* an *Eiweifsstoffen* und an *nic eiweifsartigen Stickstoffverbindungen* untersucht.

Cl. Richardson (1) hat quantitative Analysen v *amerikanischen Grasarten* ausgeführt.

E. Schulze und E. Eugster (2) haben die Unt suchungen (3) über die *stickstoffhaltigen Bestandtheile der Ka toffelknollen* fortgesetzt; Sie wiesen in dem Safte von vier ve schiedenen Sorten (Bodensprenger, Rosenkartoffel, König d Frühen, Bisquitkartoffel) aufser Eiweifsstoffen Peptone, Xanthi körper (?), Asparagin, Leucin und Tyrosin nach. — Der Geh an Eiweifs (incl. Pepton) ist :

für	Bodensprenger	Rosenkartoffel	König der Frühen	Bisquitkartoffel	
	1,19	0,65	0,87	1,06	Proc.

Für die Vertheilung des Gesammtstickstoffes auf Eiweifsstof (incl. Pepton) und nicht eiweifsartige Substanzen ergaben si folgende Zahlen :

	Vom Gesammtstickstoffe entfallen auf Eiweifsstoffe	auf nicht eiweifsartige Substanzen	
Bodensprenger	65,4	34,6	Proc.
Rosenkartoffel	43,9	56,1	"
König der Frühen	48,4	51,6	"
Bisquitkartoffel	57,5	42,2	"

E. Schulze (4) hat im weiteren Verlaufe dieser Untersuchung aus dem Safte der Kartoffelknollen *Hypoxanthin* abgeschieden.

G. Marek (5) hat die *Vertheilung des Zuckers in Rübe* untersucht. Ganze Samenrüben zeigen in Salzlösung im allgemeinen ein kleineres spec. Gewicht, als deren einz Theile; der Unterschied ist um so gröfser, je kleiner das sp Gewicht der ganzen Rübe ist. Von den einzelnen Theilen i die Wurzelspitze am schwersten, dann folgen Rumpf, mittler Abschnitt und Kopf oder Wurzelhals. — Die Angaben ü

(1) Am. Chem. J. 4, 16. — (2) Landw. Vers.-Stat. 27, 357. — (3) JB f. 1878, 961. — (4) Landw. Vers.-Stat. 28, 111. — (5) Dingl. pol. J. 245, 345.

Saftschwere sind höher, als die der Gewichte von Rüben in Salzlösungen, was dadurch erklärlich wird, daſs bei den ganzen Stücken das Mark, resp. die Cellularsubstanz und die Lufteinschlüsse mitgewogen werden. Die Bestimmung des Werthes der Rüben geschieht demnach sicherer durch Bestimmung des spec. Gewichts des Saftes als durch die der ganzen Rübe. Zumeist geht das spec. Gewicht des Saftes mit dem Zuckergehalt bei Rüben, welche unter gleichen Verhältnissen gezogen sind und derselben Sorte angehören, ziemlich parallel, doch giebt es auch Ausnahmen. — Was die Vertheilung des Zuckers betrifft, so weichen die Zuckergehalte der einzelnen von Fibrovasalsträngen begrenzten ringförmigen Theile der Zuckerrübe von einander nicht wesentlich ab, die inneren Ringe ergeben etwas kleineren Zuckergehalt. Die Saftmengen der inneren Fibrovasalstränge sind gröſser als jene der mehr gegen den Umfang gelegenen. Die Ursache liegt in den kleineren Zellpartieen und in der Schwierigkeit der Saftgewinnung dieser Theile mit der Handreibe. Das spec. Gewicht, der Zuckergehalt und der Reinheitsquotient laufen parallel. Dieselben sind verhältniſsmäſsig geringer in den centralen Rübentheilen. Sie wachsen bis zu dem sechsten Fibrovasalstrange, verkleinern sich wieder beim siebenten Strange und zeigen in der Rinde die kleinsten Zahlen.

B. Corenwinder (1) hat *Zuckerrüben* in verschiedenem Boden gezogen und deren Gehalt an Wasser, Zucker und mineralischen Bestandtheilen bestimmt. Er zieht aus diesen Culturversuchen folgende Schlüsse : 1. Die Rübe, welche in einem Boden wächst, der keine organischen Stoffe enthält, entlehnt den zur Zuckerbildung nöthigen Kohlenstoff mit Hilfe ihrer Blätter der Kohlensäure der atmosphärischen Luft. 2. Auch die in einem Boden von mittlerer Fruchtbarkeit wachsende Rübe findet den Kohlenstoff in derselben Quelle, aber es ist nicht sicher, ob diese die einzige ist, deren sie sich bedient. 3. Die Rübe, welche in einem an organischen Stoffen sehr reichen Boden wächst, nimmt zweifellos mit ihren Wurzeln organische Stoffe

(1) Compt. rend. **95**, 1361.

gelöst auf; ob dieselben zur Bildung von Zucker verwendet werden, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden, doch ist es wahrscheinlich.

H. Leplay (1) hat chemische Studien über die *Zuckerrübe* veröffentlicht. — Derselbe (2) hat auch chemische Studien über den *Mais* in dessen verschiedenen Vegetationsperioden angestellt.

W. Knop (3) hat ein *pilzkrankes Zuckerrohr* aus Pernambuco hinsichtlich seiner Mineralbestandtheile analysirt; Er fand in dem trockenen Zuckerrohr :

	Proc.		Proc.
Kieselsäure	0,810		2,111
Phosphorsäure	0,070	Natron	0,001
Schwefel, als Schwefelsäure berechn.	0,080	Kalk	0,060
Chlor	0,289	Magnesia	0,162
Kali	0,862	Eisen u. Manganoxyd	Spuren
zu übertragen	2,111	Summe	2,334.

Bemerkenswerth ist der geringe Aschengehalt, der aber dem Zuckerrohr im normalen Zustande auch zukommt, ferner der große Chlorgehalt und das Ueberwiegen der Magnesia gegenüber dem Kalk. — Es wäre zu empfehlen, den Boden, auf dem dieses Zuckerrohr wuchs, mit Gyps zu düngen und dann später mit chlorfreiem, kali-, phosphorsäure- und stickstoffhaltigem Dünger versuchsweise vorzugehen.

M. Siewert (4) hat den *Oxalsäuregehalt der Kartoffeln* bestimmt; Er fand in zwei Sorten 0,017 und 0,0572 Proc. Oxalsäure. Siewert wurde auf diesen hohen Oxalsäuregehalt der Kartoffeln aufmerksam durch die Incrustation der in einer Brennerei zur Kühlung von Kartoffelmaische benützten Kühlschlange. Die incrustirende Substanz war fast reiner oxalsaurer Kalk.

E. J. Mills (5) hat das *Einweichen der Gerste*, wie es behufs Malzbereitung vorgenommen wird, studirt. Er wendete

(1) Compt. rend. **95**, 760, 851, 893, 963. — (2) Daselbst **95**, 1033, 1133, 1335. — (3) Chem. Centr. 1882, 446. — (4) Landw. Vers.-Stat. **28**, 263. — (5) Chem. Soc. J. **41**, 38.

Einweichen Lösungen von Kalkcarbonat, Gyps und natür- s Quellwasser an. Je mehr Salz die zum Einweichen ver- ke Flüssigkeit enthält, desto mehr Extractivstoffe gehen ung, während verdünnte Salzlösungen mehr Eiweifsstoffe , als concentrirte. Am geeignetsten zum Einweichen der e erweist sich eine Gypslösung von 0,1 Proc. Gypsgehalt. eine übermäfsige Entfernung von Eiweifsstoffen und Ex- stoffen aus dem Gerstenkorn zu vermeiden, sollte zum ichen nur die gerade nothwendige Wassermenge ange- kt werden.

K. Nachbaur (1) fand die *Embryonen von ungekeimtem* n folgendermafsen zusammengesetzt :

Asche	4,44	Proc.
Wasser	9,58	„
Fett	12,05	„
Proteïnstoffe	42,12	„
Lösliche Substanz . . .	45,11	„
Spec. Gewicht	1,18.	

diastatisches Ferment ist in diesen Embryonen *nicht* ent- n.

L. Ricciardi (2) hat die *Banane* im unreifen und im n Zustande untersucht und folgende Resultate erhalten :

Gewicht einer Frucht :

	unreif	reif	
Schale	10.25	5,75	Proc.
Fruchtfleisch	13,12	15,06	„

Zusammensetzung der Schale :

	unreif	reif	
Wasser	83,83	69,10	Proc.
Organische Stoffe . . .	14,25	29,23	„
Asche	1,92	1,67	„

Zusammensetzung des Fruchtfleisches :

	unreif	reif	
Wasser	70,92	66,78	Proc.
Cellulose	0,36	0,17	„
Stärkemehl	12,06	Spur	

) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 593. — (2) Compt. rend. 95, 393.

	unreif	reif	
Gerbsäure	6,58	0,34	Proc.
Fett	0,21	0,58	„
Invertzucker	0,08	20,07	„
Rohrzucker	1,34	4,50	„
Eiweifskörper	3,04	4,92	„
Asche	1,04	0,95	„
Andere Subst. aus d. Differenz	4,42	1,69	„

Die Asche der Frucht enthält nebst Spuren von Chlor Eisenoxyd :

SiO_2	SO_3	P_2O_5	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	
5,77	3,06	23,18	6,13	9,79	6,79	45,23	Proc.

Zwei Früchte wurden erst abgenommen, bis ihre Schale sc beinahe schwarz geworden war; ihr Fruchtfleisch enthielt n der mit ihm vorgenommenen Untersuchung keinen Aethyla hol; daraus schliefst Ricciardi, dafs die Banane in der dri Periode der Reife keine alkoholische Gährung erleidet, wie d Chatin annimmt, sondern dafs die entwickelte Kohlens von einer Zersetzung der Gerbsäure herrührt.

Ed. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen (1) ha die *Kolanüsse*, welche auf der in Afrika vorkommenden *Sterc acuminata* wachsen, untersucht; Sie fanden in den Cotyledo welche von den afrikanischen Negern verwendet werden :

Caffeïn	2,348	In Chloroform löslicher Antheil.
Theobromin	0,023	
Tannin	0,027	
Fett	0,585	
Tannin	1,591	In Alkohol löslich.
Kolaroth	1,290	
Traubenzucker	2,875	
Salze	0,070	
Stärke	33,754	
Gummi	3,040	
Farbstoffe	2,561	
Eiweifsstoffe	6,761	
Asche	3,325	
Wasser	11,919	
Cellulose	29,831.	

(1) Compt. rend. 94, 802.

ie Kolanüsse sind demnach reicher an Caffeïn als die besten affeebohnen und sie enthalten dasselbe im freien Zustande. as Tannin der Kolanüsse ist ähnlich der Kaffeegerbsäure und as Kolaroth ähnlich dem Cacaoroth.

R. Romanis (1) hat die *Asche* von *Tabaksorten* analysirt, elche im Gouvernement Burmah und in Indien gewachsen aren. Er fand folgende Zusammensetzung :

	I.	II.		III.		
		Mittelrippen	Blatt	Mittelrippen	Blatt	
$_{2}O$	17,88	31,49	22,65	32,19	19,02	Proc.
$_{2}O$	4,12	—	4,45	—	—	"
Cl	—	2,55	—	0,63	0,40	"
aCl	0,47	1,84	1,09	—	—	"
aO	27,27	28,93	20,78	37,40	36,51	"
gO	7,58	6,64	8,90	6,12	7,31	"
$_{2}O_{3} + P_{2}O_{5}$	6,94	12,58	10,27	— [1])	7,76 [2])	"
O_{2}	24,53	11,56	24,56	6,19	13,76	"
O_{3}	10,92	4,40	7,85	4,62	6,50	"

[1]) Ueberdiefs noch 11,95 phosphors. Magnesia. — [2]) Und 8,84 phosphors. Kalk.

I. Asche von Mengonetabak, gewachsen auf Granitboden in Ober-Burmah.
II. Asche von Tabak, der auf Alluvialboden in Unter-Burmah wuchs.
II. Asche von indischem Tabak.

J. Skalweit (2) hat gefunden, dafs dem *Tabak* beim Beandeln mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure alles *Nicotin* ntzogen wird, während durch die Behandlung mit Kalilauge ad Aether bei manchen Tabaksorten bis zu $^{1}/_{2}$ Proc. Nicotin a den Blättern zurückgehalten wird. Es ist demnach emfehlenswerth, bei Tabakanalysen die Extraction mit Alkohol ad verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen.

R. Kissling (3) hat eine Untersuchung durchgeführt ber den *Gehalt des Cigarrenrauches an Nicotin unter gleichzeitiger Berücksichtigung der giftig wirkenden Verbrennungsproducte des Tabaks*. Die Ergebnisse fafst Er in folgenden ätzen zusammen : Als stark giftig wirkenden Bestandtheile des

(1) Chem. News **48**, 248. — (2) Arch. Pharm. [3] **20**, 113. — (3) Dingl. pol. J. **244**, 64, 234.

Tabakrauches sind zu bezeichnen : Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, die Picolinbasen und das Nicotin. Der Gehalt des Rauches an den drei zuerst genannten Stoffen ist aber einerseits zu gering, andererseits sind dieselben von zu grofser Flüchtigkeit, um bei der Beurtheilung der Wirkung des Tabakgenusses auf den Organismus Berücksichtigung zu verdienen. Auch die Picolinbasen sind in relativ geringer Menge im Tabakrauche enthalten, so dafs die Giftigkeit desselben so gut wie ausschliefslich seinem grofsen Nicotingehalte zuzuschreiben ist. Der Nicotingehalt des Tabakrauches wird im wesentlichen nur von demjenigen des ihn erzeugenden Tabaks bedingt, doch hängt die relative Nicotinmenge, welche aus einer Cigarre in den Rauch übergeht, hauptsächlich von der Gröfse des nicht verrauchten Cigarrenendes ab, da der Nicotingehalt des nicht verrauchten Theiles einer Cigarre zu der Gröfse desselben in umgekehrtem Verhältnisse steht. Der durch den Verbrennungsprocefs zerstörte Theil des in einer Cigarre enthaltenen Nicotins ist relativ gering.

A. Girard (1) hat vergleichende Analysen ausgeführt von *Weinen*, welche aus Traubensaft und von solchen, welche aus den Trestern mittelst Zuckerwasser bereitet waren.

A. Henninger (2) hat in einem rothen *Weine* von *Bordeaux Isobutylglycol* aufgefunden; 1000 Gewichtstheile Wein enthalten ungefähr 0,5 von dem Glycol.

A. R. Leeds und E. Everhart (3) haben eine Methode zur *Analyse des Senfs* angegeben.

J. Wheeler (4) empfiehlt die Anwendung *jodhaltiger Algen*, insbesondere der *Laminaria Cloustoni*, *Laminaria flexicaulis*, *Laminaria saccharina* als Arzneimittel in der Pharmacie.

Ed. Heckel, J. Moursou und F. Schlagdenhauffen (5) haben die in Frankreich vorkommenden Species der *Globularien* untersucht. Sie geben zunächst eine botanische Beschreibung

(1) Compt. rend. **95**, 227. — (2) Compt. rend. **95**, 94. — (3) Am. Chem. J. Soc. **3**. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 642. — (5) Compt. rend. **95**, 90.

der Pflanzen und fügen dann die Ergebnisse einer chemischen Untersuchung an. In dem mit heifsem Wasser bereiteten Auszuge der Blätter wurden gefunden : Gerbsäure, Farbstoff, freie und gebundene Zimmtsäure und das von Walz entdeckte Glycosid *Globularin*. Dieses letztere liefert bei geeigneter Behandlung mit Säuren ein farbloses, harzartiges Spaltungsproduct (Walz hatte zwei gefärbte Spaltungsproducte erhalten), das *Globularetin*. Dieses löst sich in alkalischen Laugen und verwandelt sich in Zimmtsäure, bei Gegenwart von Kaliumpermanganat entsteht in der alkalischen Lösung Benzoylhydrür. — Die Globularien enthalten eine geringe Menge eines flüchtigen, sehr aromatischen Oeles, das wahrscheinlich zimmts. Benzyl enthält. Die quantitative Analyse der trockenen Blätter ergab folgende Resultate :

In Schwefelkohlenstoff löslich :	Fett und Wachs	2,85 Proc.
In Aether löslich :	Gerbsäure, Farbstoff, Globularin und Zimmtsäure	2,438 „
In Chloroform löslich :	Gerbsäure, Farbstoff, Globularin und Zimmtsäure	11,365 „
In Alkohol löslich :	Mannit	1,815 „
	Traubenzucker	2,585 „
	Globularin	4,550 „
	Tannin	2,000 „
	Farbstoff und Harz	17,000 „
	Zimmtsäure	1,750 „
In Wasser löslich :	Gummi- und stärkeartiges . .	0,850 „
	Unlösliches Harz	1,250 „
	Asche	2,105 „
	Wasser	26,200 „
	Holzfaser	13,092 „

K. Mandelin (1) hat in verschiedenen Species von *Viola Salicylsäure* aufgefunden.

C. J. H. Warden (2) hat einige indische Droguen untersucht. Das wirksame Princip der *Gloriosa superba*, *Superbin* genannt, ist eine amorphe, neutrale, in Wasser, Alkohol, Chloroform lösliche, sehr giftige, durch Gerbsäure fällbare Substanz, der die Formel $C_{38}H_{60}N_2O_{17}$ zukommt. Aufser dieser Substanz

(1) Pharm. J. Trans. [3] 12, 627. — (2) Chem. News 45, 13.

enthält die Gloriosa superba noch drei verschiedene Harze, einen fluorescirenden Körper, Salicylsäure und salicyls. Methyl. — Aus den Samen von *Thevetia neriifolia* erhielt Warden ein giftiges Glycosid, das wahrscheinlich mit Blas' (1) *Thevetin* identisch ist. — Aus den Samen von *Abrus precatorius* wurde eine weiſse, krystallinische Säure erhalten, welche in heiſsem Wasser gut löslich ist und mit den Alkalien krystallisirende Salze liefert. Das giftige Princip, welches bei 100° zerstört wird, ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. — Mit dem Alkaloïde aus der *Wrightea antidysenterica*, das *Kürchicin* genannt wird, sind therapeutische Versuche angestellt worden, über die Warden berichtet.

Sacc (2) hat mehrere *Pflanzen* aus *Uruguay* untersucht und zwar die Blätter von *Ficus elastica*, die Blätter von *Laurus camphora*, eine Wicke mit blauen Blüthen, *Nueva Palmyra*, endlich die *Alsine media*. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die quantitativen Bestimmungen von Gummi, Zucker, Fett, Fibrin, Holzfaser, Asche, Wasser und Campher.

Derselbe (3) hat die Früchte mehrerer *Cucurbitaceen* von *Uruguay* analysirt.

E. Johanson (4) hat den *Aepfelsäuregehalt der Vogelbeeren* in verschiedenen Stadien der Reife untersucht und gefunden, daſs der Säuregehalt vom Juli, wo die Beeren grüngelb, wachsgelb, einzelne röthlichgelb sind und 6,5 Proc. Säure enthalten, bis zu Anfang August, wo die Beeren gelbröthlich und röthlichgelb sind und 8,2 Proc. Säure enthalten, steigt, um dann mit zunehmender Röthung der Beeren zu sinken; die vollkommen reifen Früchte enthielten 6,2 Proc. Säure. Johanson fügt noch einige Bemerkungen über das aus den Vogelbeeren bereitete *extractum ferri pomat.* an.

O. Hesse (5) hat Studien über *argentinische Quebracho-droguen* veröffentlicht. Das *weiſse Quebracho, Quebracho blanco,*

(1) JB. f. 1868, 768. — (2) Compt. rend. **94**, 1256. — (3) Compt. rend. **94**, 1126. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 7. — (5) Ann. Chem. **211**, 249; Monit. scientif. [3] **12**, 439; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 781, 807.

Schlechtendal *Aspidosperma Quebracho* genannt, gehört
len Apocyneen, ist ein 18 bis 30 m hoher Baum mit aus-
eiteten Zweigen, kleinen schmallanzettlichen Blättern, gelben
hen, welche grofse, flache, unsymmetrische Kapseln liefern.
meist gelblichweifse Rinde junger Bäume ist äufserlich glatt,
ilteren dagegen rauh und zerrissen, das Holz ist gelblich-
, sehr hart. Quebracho blanco ist in der argentinischen
ıblik häufig, das in der Provinz Cordoba wachsende Que-
ho soll sich in einigen Punkten von dem in der Provinz
wachsenden gleichnamigen Baume unterscheiden. Nach
ickendanz gebraucht man in der Provinz Tucuman die
le des weifsen Quebracho mit Erfolg gegen Fieber. — Die
le von Quebracho blanco enthält Alkaloïde, welche an Säuren,
eist an Gerbsäure gebunden sind, ihre Menge ist nicht con-
t, sie beträgt bei jüngeren Rinden 1,4 Proc., bei älteren
0,3 Proc. Auch in Betreff der Qualität der Alkaloïde
n namhafte Schwankungen statt, so wurden in einer Rinde
s, in einer anderen Sorte nur drei verschiedene Alkaloïde
nden. Die bisher in der Rinde von Quebracho blanco nach-
iesenen Alkaloïde sind folgende: *Aspidospermin*, $C_{22}H_{30}N_2O_2$,
idospermatin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, *Aspidosamin*, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, *Hypo-
rachin*, $C_{21}H_{26}N_2O_2$, *Quebrachin*, $C_{21}H_{26}N_2O_3$, und *Que-
hamin*. Die physiologischen Wirkungen dieser Alkaloïde
von Penzoldt untersucht worden. — Aufser den Alka-
n wurde in der Rinde des weifsen Quebracho noch eine
ferente, alkoholartige Substanz, das *Quebrachol*, gefunden;
elbe krystallisirt in farblosen Blättchen, schmilzt bei 125°
orrigirt), ist linksdrehend und ist nach der Formel $C_{20}H_{34}O$
mmengesetzt; es zeigt Aehnlichkeit mit dem Phytosterin. —
rothe Quebracho, auch *Quebracho colorado* genannt, botanisch
opterygium Lorentzii, gehört zur Familie der *Terebinthaceen*
findet sich namentlich im nördlichen Theile der argentini-
n Republik. Die Rinde dieses Baumes wird in der Heimath
Gerbezwecken verwendet, aus dem rothen Holze macht man
Extract, welches keine Alkaloïde enthält, in der Rinde da-
gen finden sich neben Gerbsäure sehr geringe Quantitäten

von zwei Alkaloïden, deren eines, das *Loxopterygin*, $C_{26}H_{34}N$ näher untersucht wurde. — Die Quebracho-Alkaloïde sind wandt mit dem *Paytin* (1) und *Paytamin*, welche beiden letzt aus der Rinde einer besonderen Aspidospermaspecies stam

E. R. Squibb, E. H. Squibb und Ch. F. Squibb beschreiben Methoden zur Untersuchung der *Chinarinden*.

F. Beilstein (3) hat *Petersburger Rhabarber* untersu derselbe war durch Anpflanzung von aus der chinesischen Pro Kan-su eingeführten Samen von *Rheum palmatum* und *Rh officinale* im botanischen Garten in Petersburg erhalten wor Zur Untersuchung gelangten zum Theile sechsjährige Wur von I. Rheum officinale, II. Rheum palmatum auf sandi Moorboden gewachsen, III. Rheum palmatum auf Lehmbo gewachsen. — I. ergab 1/2 Proc. *Chrysophansäure*, der nu geringe Spuren von Emodin beigemengt waren, dafs de sicherer Nachweis nicht gelang. II. ergab 3/4 Proc. Chrysopl säure und 1/4 Proc. Emodin. III. ergab 1/2 Proc. Chrysopl säure, die nur eine äufserst geringe Menge von Emodin enth — Auf Grund dieser Resultate empfiehlt Beilstein den bau des Rheum palmatum in Petersburg.

A. Teegarten (4) hat *bulgarisches Opium* untersu I. stammte aus dem Küstendil'schen Bezirke, II. aus Lowtscha'schen Bezirke, III. aus dem Statitz'schen Bezi die Untersuchung ergab :

	I.	II.	III.	
Asche	2,69	2,36	2,85	Proc.
Feuchtigkeit	7,63	10,39	10,86	"
Trockenes Opium	92,37	89,61	89,14	"
In Wasser lösliches	70,69	67,61	54,52	"
Morphingehalt im Wasserextrakt	19,15	11,9	7,25	"

A. W. Gerrard (5) hat Untersuchungen über den *Atro gehalt* der *Belladonna* ausgeführt. Die wild wachsende Pfl

(1) JB. f. 1877, 886; f. 1881, 958. — (2) Chem. News 46, 11 (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 21, 295; Ber. 1882, 901. — (4) Russ. Zeit Pharm. 21, 747. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 13, 190.

thält mehr Atropin als die cultivirte, die Blätter enthalten ehr daran als die Wurzel. Im ersten Jahre ihres Wachsums enthält die Pflanze weniger Atropin als im zweiten Jahre. Am reichsten an der Base ist die Pflanze während der Blütheeit und zur Zeit der Fruchtentwickelung, in dieser Periode ollen Blätter und Wurzeln zur Atropingewinnung gesammelt erden.

C. Loring Jackson und A. E. Menke (1) haben die Ergebnisse einer Untersuchung über einige *Bestandtheile* der *Curcumawurzel* veröffentlicht. Sie stellten das *Curcumin* im einen krystallisirten Zustande dar und ermittelten durch die Elementaranalyse für dasselbe die Formel $C_{14}H_{14}O_4$, ferner stellten Sie zwei *Kaliumverbindungen des Curcumins* von der Zusammensetzung $K_2C_{14}H_{12}O_4$ und $KC_{14}H_{13}O_4$, sowie den *Mono-p-brombenzyl-Ester des Curcumins*, $C_{14}H_{13}(C_7H_6Br)O_4$, dar. – Durch energische Oxydation mittelst chroms. Kalium und Schwefelsäure wurden aus dem Curcumin nur Essigsäure und Kohlensäure erhalten; gemäſsigte Oxydation unter Anwendung von übermangans. Kalium lieferte *Vanillin*, Kohlensäure, eine schwarze, amorphe Substanz und eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure. — Durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Curcumin wurde ein *Dihydrid des Curcumins*, $C_{14}H_{16}O_4$, erhalten, sowie das Anhydrid dieser Verbindung, $C_{28}H_{30}O_7$, welche ein Bromproduct von der Formel $C_{14}H_{10}Br_4O_4$ lieferte. Durch Behandeln des Curcumins mit *Brom* entsteht ein Additionsproduct von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}Br_4O_4$, Ueberschuſs von Brom erzeugt die Verbindung $C_{14}H_9Br_7O_4$. — Das *ätherische Oel der Curcumawurzel* ergab bei der im luftverdünnten Raume vorgenommenen fractionirten Destillation ein bei 193 bis 198° siedendes Product von der Zusammensetzung $C_{19}H_{28}O$, für welches der Name *Turmerol* vorgeschlagen wird. Die Alkoholnatur des Turmerols ist erwiesen durch dessen Umwandlung in das Chlorid $C_{19}H_{27}Cl$, wenn Salzsäure oder Phosphortrichlorid einwirken, durch die Bildung der Natriumverbindung $C_{19}H_{27}ONa$

(1) Am. Acad. Proc. of arts and sciences **17**, 110; **18**, 1.

mit Hilfe von metallischem Natrium, endlich durch die Bildu des Isobutyläthers $C_{19}H_{27}OC_4H_9$.

E. Jahns (1) hat die Ergebnisse Seiner (2) Untersuchung über die krystallisirbaren gelben *Farbstoffe der Galangawurz* nunmehr ausführlich veröffentlicht.

V. Cervello (3) hat den *wirksamen Bestandtheil v Adonis vernalis* dargestellt und dessen physiologische Wirkung untersucht; Er nennt ihn *Adonidin*. Dasselbe ist stickstofffr farblos, geruchlos, amorph, äufserst bitter, es löst sich in Wei geist, nur in kleiner Menge in Aether, desgleichen auch i Wasser. Es wird durch Gerbsäure gefällt, der Niederschl löst sich aber in viel Wasser auf. Mit Säuren erhitzt liefe es Zucker und eine in Aether lösliche Substanz, von der no nicht festgestellt ist, ob sie eine Wirkung auf den Organism ausübt. — Das Adonidin wirkt auf den thierischen Organism so, wie das Digitalin, jedoch ist die Wirkung des Adonidi viel energischer.

J. F. Eykman (4) hat aus den Blättern von *Andromed japonica*, einem in China und Japan einheimischen baumartig Strauche, eine giftige Substanz dargestellt, welche Er *Asebotox* nennt; dieselbe ist farblos, amorph, schmilzt bei 120°, ist schw in kaltem, leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkoho Amylalkohol, Eisessig und Chloroform löslich; die Lösung reagiren neutral. Die wässerige Lösung wird durch Eise chlorid, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Silbe nitrat und Bleizucker nicht verändert; basisch essigs. Blei e zeugt einen weifsen, flockigen Niederschlag. Das Asebotoxi ist stickstofffrei, es reducirt sowohl direct, besonders aber na dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure alkalische Kupfe oxydlösung und gehört somit zu den Glycosiden. — Folgen Reactionen sind charakteristisch : Eine alkoholische Lösung vo Asebotoxin wird durch concentrirte Salzsäure prachtvoll bla

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 161. — (2) JB. f. 1881, 1014. — (3) Ar experim. Pathol. und Pharmakol. **15**, 235; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 1 — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 365; Rec. Trav. chim. **1**, 224.

[illegible]zeitig kann ein Geruch wahrgenommen werden, der an [illegible] ulmaria erinnert; wird die blaue Lösung am Wasser[illegible] verdampft, so färbt sie sich violettroth. Läfst man die [illegible] Lösung längere Zeit stehen, so wird sie röthlichgrau und [illegible] scheidet sich eine blaugraue Substanz aus. Concentrirte [illegible]wefelsäure löst Asebotoxin zu einer rothen Flüssigkeit, die [illegible] rosenroth wird, während sich eine blaugraue Substanz [illegible]scheidet. Wird Asebotoxin mit verdünnter Salzsäure gekocht, [illegible] wird die Flüssigkeit rosenroth und es scheidet sich ein [illegible] Harz aus.

P. C. Plugge (1) hat gleichfalls und zwar, wie Er an[illegible], vor Eykmann aus der *Andromeda japonica* einen stick[illegible]freien giftigen Körper dargestellt, den Er *Andromedotoxin* [illegible]nt; derselbe dürfte mit Eykmann's *Asebotoxin* identisch [illegible] (siehe oben).

C. Councler (2) hat die Asche von *Aster Amellus* unter[illegible]cht. Die für die Analysen verwendeten Pflanzen waren auf [illegible]ischem Muschelkalkboden gewachsen.

100 Theile Trockensubstanz ergaben :

	bei den Wurzeln	Stengeln	Blättern	Blüthen
Rohasche	7,64	4,80	13,49	8,10
Reinasche	6,39	3,87	10,08	6,51.

100 Theile Rohasche enthielten :

	Wurzel	Stengel	Blätter	Blüthen
Sand	8,06	1,15	2,06	0,88
Kohle	2,03	0,00	0,93	0,00
Kieselsäure	8,12	0,83	3,43	0,00
SO_3	9,61	6,36	5,56	7,80
P_2O_5	2,60	4,48	2,78	8,57
Fe_2O_3	5,37	0,55	0,44	0,51
Mn_3O_4	0,68	1,04	0,83	0,80
MgO	3,58	3,07	4,17	4,94
CaO	28,20	26,06	25,76	19,27
K_2O	24,23	35,64	31,24	37,52
Na_2O	1,22	2,68	0,50	1,01
CO_2 (+ Spur Cl)	6,30	18,14	22,30	18,70
	100,00	100,00	100,00	100,00.

(1) Rec. Trav. chim. 1, 224, 285. — (2) Landw. Vers.-Stat. 27, 375.

100 Rohasche enthielten Reinasche :

Wurzeln	Stengel	Blätter	Blüthen
83,61	80,71	74,71	80,42.

H. B. Parsons (1) hat in der Wurzel von *Berberis aquifolium Berberin* und *Oxyacanthin* nachgewiesen. Die Analyse der Wurzel ergab folgende Resultate :

Feuchtigkeit	6,08	Proc.
Asche	3,71	„
Holzfaser	23,33	„
Eiweifskörper	4,83	„
Berberin	2,35	„
Oxyacanthin	2,82	„
Eine schwarze Substanz mit Oxyacanthin	0,23	„
Harz, löslich in Alkohol	1,91	„
Zucker, organische Säuren, Extractivstoff, Farbstoff	4,55	„
Aetherextract, hauptsächlich Wachs	1,36	„
Gummi und gelber Farbstoff	5,56	„
Stärke und deren Isomere	18,05	„
Durch Säure und Alkali extrahirte Substanzen, aus der Differenz bestimmt	25,22	„

P. E. Alessandri (2) beschrieb ein neues Verfahren zur Darstellung der *wirksamen Bestandtheile* von *Buxus sempervirens*. Er erhielt aus der Rinde *Buxin* (3) und *Parabuxin* (4), aus den Blättern einen neuen Körper, den Er *Buxeïn* nennt, der nur wenig vom Buxin verschieden ist.

Ueber die therapeutische Verwendung von *Convallaria majalis* sind Aufsätze von A. Langlebert (5) und von G. Sée (6) veröffentlicht worden.

Th. G. Wormley (7) hat im Anschlusse an Seine (8) früheren Untersuchungen neuerdings sich mit den Bestandtheilen von *Gelsemium sempervirens* beschäftigt. Er beschreibt zunächst die Methode zur Darstellung der *Gelseminsäure* und

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 46. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 96; Ber. 1882, 1200; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 23. — (3) JB. f. 1869, 738. — (4) JB. f. 1874, 903. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 143. — (6) Daselbst [3] **13**, 144. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 106. — (8) JB. f. 1870, 884.

des *Gelsemins*, zeigt dann an der Hand der physikalischen Eigenschaften, der chemischen Reactionen und der physiologischen Wirkungen, dafs *Gelseminsäure* und *Aesculin* zwei verschiedene Substanzen sind und dafs demnach die Behauptung von M. Sonnenschein und Ch. Robbin (1), die beiden Körper seien identisch, unhaltbar ist. Ueber das *Gelsemin* schreibt Wormley folgendes : Es ist farblos, amorph, geruchlos, von bitterem Geschmacke, schmilzt bei 100°, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 644 Thln. Wasser, leicht in Aether und Chloroform und bildet mit Säuren Salze. Schwefelsäure löst Gelsemin zu einer röthlichen oder bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Erwärmen am Wasserbad etwas purpurfarben oder braun wird, Kaliumdichromat sowie Ceroxyd färben diese Lösung intensiv purpurroth, ähnlich wie beim Strychnin. Salpetersäure färbt Gelsemin anfangs braungrün, bald nimmt die Flüssigkeit eine tiefgrüne Farbe an (Unterschied von Strychnin). Die Gelseminsalze sind farblos und schmecken intensiv bitter. Das Gelsemin ist ein heftiges Gift; bei Vergiftungen mit der Pflanze wird das Gelsemin und die Gelseminsäure bald ins Blut aufgenommen. Handelt es sich um den Nachweis dieser Substanzen in Leichentheilen, so hat man die Gelseminsäure mit Aether aus dem sauren Extract und das Gelsemin aus dem alkalisch gemachten Extract auszuschütteln.

Th. F. Wood (2) veröffentlichte eine botanische Beschreibung der *Liatris odoratissima*, welcher Er noch beifügt, dafs die Blätter dieser Pflanze *Cumarin* enthalten.

V. Podwissotzki (3) fand in der *Lippia mexicana*, einer neuen Heilpflanze, einen Gerbstoff (*Verbenengerbstoff*), einen Körper, der in die Gruppe der Quercetine gehört, ein sauerstoffhaltiges ätherisches Oel, das *Lippienöl*, und endlich einen leicht flüchtigen Campher, das *Lippiol*. Er hat auch Versuche über die Wirkung der Pflanze, sowie deren Bestandtheile angestellt.

(1) JB. f. 1876, 893. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 764. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 902.

Dragendorff (1) hat bei der Analyse der Blätter von *Memecylon tinctorium* folgende Resultate erhalten :

Feuchtigkeit	12,65	Proc.
Asche (darin 0,72 Proc. Phosphorsäure)	10,48	"
Sand	2,31	"
Fettes Oel, in Petroläther löslich	0,66	"
Aetherisches Oel	Spuren	
Wachsartige Substanz	0,66	"
Harz, in Aether und absolutem Alkohol löslich	1,35	"
Harz, in Aether unlöslich, in absol. Alkohol löslich	3,24	"
Glycosid (Farbstoff)	1,47	"
Glucose	2,35	"
Schleim	3,70	"
Eiweiſs, aus Wasserlösung fällbar	Spur	
Eiweiſs, aus Wasserlösung nicht fällbar	1,56	"
Eiweiſssubstanz, in verdünnter Natronlauge löslich	0,94	"
Eiweiſssubstanz, in verdünnter Natronlauge unlöslich	16,08	"
Zellstoff	15,86	"
Substanz der Mittellamelle	7,20	"
Holzgummi	6,00	"
Pararabinartige Substanz	3,83	"
Metarabinsäure	4,02	"
Gerbsäureartige Substanzen	2,54	"
Weinsäure und Aepfelsäure	1,38	"
Oxalsäure im Calciumoxalat	1,44	"
Substanzen des Wasserauszuges, nicht näher bestimmbar	5,87	"
Lignin- und Cuticularsubstanzen	5,09	"

O. Schmiedeberg (2) hat aus den Blättern von *Nerium Oleander* folgende wirksame Stoffe dargestellt : *Neriin*, eine stickstofffreie Substanz, welche wahrscheinlich mit dem *Digitaleïn* identisch ist; *Oleandrin*, ebenfalls eine stickstofffreie Substanz, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren gespalten wird in ein gelbes Harz und einen alkalische Kupferoxydlösung reducirenden Körper (wahrscheinlich Traubenzucker); *Neriantin*, eine stickstofffreie Verbindung, welche beim Kochen mit Säuren

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 232. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 149.

in Traubenzucker und *Neriantogenin* gespalten wird. Alle genannten Verbindungen sind nicht analysirt. — In der Wurzel von *Apocynum canabinum* fand Schmiedeberg zwei wirksame Bestandtheile : das *Apocynin*, eine amorphe, harzartige Substanz und das *Apocyneïn*, ein Glycosid, das dem Digitaleïn ähnlich ist.

P. Pellacani (1) hat aus dem Samen des *gemeinen Schwarzkümmels (Nigella sativa* L.) zwei Alkaloïde abgeschieden, welche Er *Nigellin* und *Connigellin* nennt, Er hat auch die *physiologischen Wirkungen* dieser Alkaloïde durch Thierexperimente geprüft.

A. Jorissen (2) hat in dem aus frischen Stengeln von *Paeonia officinalis* dargestellten Destillate eine geringe Menge *Salicylsäurealdehyd* aufgefunden.

M. Coppola (3) fand in *Stereocaulon vesuvianum* die *Atranorsäure* von Paternò (4) und *Bernsteinsäure.*

O. Leppig (5) hat eine Untersuchung des *Tanacetum vulgare* vorgenommen. Er fand sowohl in den Blüthen als auch im Kraute als wesentliche Bestandtheile : *Tanacetin*, Gerbsäure, Spuren von Gallussäure, ätherisches Oel, Pflanzenfett, eine wachsartige Substanz, Schleim, Eiweifsstoffe, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Spuren Oxalsäure, eine linksdrehende Zuckerart, Harz, *Metarabinsäure* und eine pararabinartige Substanz, Thomsen's (6) Holzgummi. — Das *Tanacetin* ist braun, amorph, hygroskopisch, stickstofffrei, schmeckt anfangs bitter nach Weidenrinde, nachher kühlend und ätzend, ist in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt löst sich das *Tanacetin* anfangs gelb, wird dann braun, bald darauf rothbraun, endlich blutroth, indem der Rand der Flüssigkeit durch einen schmalen blauen Streifen begrenzt wird; rührt man mit einem Glasstabe um, so zeigen sich in der blutrothen Masse blaue Streifen. Fügt man zu der Lö-

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 440. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] **3**, 256. — (3) Gazz. chim. ital. **12**, 19. — (4) JB. f. 1880, 1078. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 141, 169, 193. — (6) JB. f. 1879, 896.

sung des Tanacetins in concentrirter Schwefelsäure Zucker hinzu, so wird die gelbe Lösung blutroth. Mit Fröhde's Reagens entsteht eine graubraune Färbung, Eisenchlorid fällt nicht, sondern färbt nur dunkelbraun, Quecksilberchlorid erzeugt einen Niederschlag, salpetersaures Quecksilberoxydul einen starken käsigen, Jodjodkalium einen dunkelbraunen Niederschlag, salpeters. Silber trübt die Lösung anfangs, nach 15 Minuten erfolgt ein flockiger Niederschlag, Brombromkalium erzeugt einen flockigen, orangegefärbten Niederschlag, Phosphorwolframsäure einen graugelblichen Niederschlag, Kaliumcadmiumjodid nur eine Trübung, Kaliumwismuthjodid einen rothbraunen Niederschlag, Kaliumquecksilberjodid eine Trübung, Bleiacetat einen Niederschlag, Pikrinsäure eine Trübung, Goldchlorid eine Trübung, Platinchlorid eine Trübung, Phosphormolybdänsäure einen blaugrünen Niederschlag, Schwefelsäure mit Salpeter färbt das Tanacetin anfangs braun, dann gelblichroth und schliefslich dunkelgelbroth, Salpetersäure färbt zuerst gelblich, nach 10 Minuten gelbroth, Salzsäure bräunlich und Kalilauge gelblichbraun. — Die Elementaranalyse ergab Resultate, welche zu der Formel $C_{11}H_{16}O_4$ führen. — Die *Tanacetumgerbsäure* entspricht der Formel $C_{23}H_{29}O_{31}$, sie wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Catechin gespalten. — Leppig hat auch eine quantitative Analyse der Blüthen und des Krautes von Tanacetum vulgare ausgeführt.

F. Canzoneri und G. Spica (1) haben in den Blättern von *Tarchonatus camphoratus* einen *neuen Fettalkohol* aufgefunden, der seinem physikalischen Verhalten nach noch höher zusammengesetzt ist als der Myricylalkohol; die Zusammensetzung konnte wegen der zu geringen Menge des Materials noch nicht definitiv festgestellt werden.

C. J. H. Warden (2) hat in den Samen von *Thevetia nereifolia* aufser dem Thevetin (3) noch eine zweite *giftige Substanz* entdeckt, welche amorph, im Wasser leicht löslich ist, sehr bitter schmeckt und durch Gerbsäure gefällt wird.

(1) Gazz. chim. ital. 12, 227. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 12, 42. — (3) JB. f. 1868, 768.

J. M. Stillmann und E. C. O'Neill (1) haben in dem *Fett* von den *Samen des californischen Lorbeerbaumes (Umbellularia Californica)* eine neue Fettsäure von der Formel $C_{11}H_{22}O_2$ aufgefunden, welche Sie *Umbellulasäure* nennen; dieselbe ist farblos, krystallinisch, von eigenthümlichem Geruche, ohne Zersetzung destillirbar; sie schmilzt bei 21 bis 23° und siedet unter normalem Luftdrucke bei 275 bis 280° (corrigirt).

J. C. Thresh (2) hat eine chemische Untersuchung einiger Bestandtheile des Rhizoms von *Zingiber officinalis* vorgenommen. Er fand ein *neutrales Harz*, welches nach der Formel $C_{16}H_{24}O_8$ zusammengesetzt war und beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure lieferte, ferner ein α-Harz von der Zusammensetzung $C_{46}H_{64}O_{10}$, ein β-Harz von der Zusammensetzung $C_{43}H_{60}O_8$, ein Terpen, $n(C_{10}H_{16})$, und isolirte das scharf schmeckende Princip, welches Er *Gingerol* nennt; dasselbe ist leicht zersetzlich und wird durch Blei-, Baryum- und Magnesiumsalze aus alkalischen Lösungen gefällt; eine genauere Untersuchung dieses Körpers fehlt noch.

Bardsky (3) hat Untersuchungen über die *Oxydation ätherischer Oele* bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft angestellt und aus den Ergebnissen derselben den Schlufs gezogen, dafs diese Oxydation von der Bildung salpetriger Säure begleitet sei.

G. H. Morris (4) hat die aus der *Harzessenz* entstehende krystallinische Substanz untersucht, welche entsteht, wenn man die flüchtigste Portion der Harzessenz mit Wasser in einem offenen Glase der Wirkung der Luft längere Zeit überläfst und dann die wässerige Flüssigkeit verdampft. Die Krystalle enthalten Wasser und sind nach der Formel $C_7H_{14}O_2 + H_2O$ zusammengesetzt, während der wasserfreien Substanz die Formel $C_7H_{14}O_2$ zukommt. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol löslich, beginnen bei 100° zu sublimiren und schmelzen gegen 106° unter Wasserabgabe. Die wasserfreie

(1) Am. Chem. J. **4**, 206. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 721. — (3) Bull. soc. chim. [2] **38**, 378. — (4) Chem. Soc. J. **41**, 167.

Substanz schmilzt bei 89,5° und siedet bei 195,6° (corrigirt). Die wässerige Lösung ist neutral, wird weder durch Bleizucker, noch durch ammoniakalische Silberlösung gefällt. Wenn die Krystalle in der Wärme mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt werden, so färbt sich die Substanz zuerst gelb, dann roth, grün, tiefblau und giebt, mit Alkohol vermischt, eine grüne Lösung. — Die krystallisirte Substanz aus der Harzessenz wird nach verschiedenen Reactionen, die mit ihr vorgenommen wurden, als *Methylpropylallylenglycol* betrachtet, welcher durch Aufnahme von zwei Hydroxylgruppen aus dem in der Harzessenz enthaltenen Kohlenwasserstoffe *Heptin* (C_7H_{12}) entsteht.

A. Renard (1) hat die *Destillationsproducte des Colophoniums* weiter (2) untersucht. In dem gegen 150° siedenden Antheile sind drei Kohlenwasserstoffe enthalten, ein Tereben, $C_{10}H_{16}$, und zwei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{18}$, von denen der eine durch Schwefelsäure nicht angegriffen wird, während der andere angegriffen wird. — Der bis 250° überdestillirende Antheil des rohen Destillates enthält Isobuttersäure und *Valeriansäure*, welche letztere in ihren Eigenschaften große Aehnlichkeit mit der gewöhnlichen Valeriansäure zeigt, aber durch ihr Zinksalz sich davon unterscheidet, welches 3 Mol. Krystallwasser enthält. — In dem zwischen 106 und 156° überdestillirenden Antheile ist ein *Kohlenwasserstoff* von der Formel C_8H_{14} enthalten, welcher bei 129 bis 132° siedet. Derselbe absorbirt begierig Sauerstoff, wirkt auf ammoniakalische Silber- und Kupferoxydlösung nicht ein und liefert bei der Einwirkung von Brom zwei *Bromverbindungen* : $C_8H_{12}Br_2$ und $C_8H_{11}Br_3$. Salpetersäure wirkt heftig auf den Kohlenwasserstoff ein, sie erzeugt viel Oxalsäure und Bernsteinsäure. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht nur eine geringe Menge Sulfonsäure, die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes wird polymerisirt. Wenn man das rohe, zwischen 90 und 160° übergehende

(1) Compt. rend. 94, 727, 1652; 95, 141, 245, 1286. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1029.

Destillat mit Schwefelsäure behandelt und das nicht angegriffene, obenauf schwimmende Oel fractionirt, so erhält man drei verschiedene *Kohlenwasserstoffe;* der erste siedet bei 95 bis 98° und entspricht der Formel C_7H_{14}. Der zweite, nach der Formel C_8H_{16} zusammengesetzt, siedet gegen 120°. Der dritte, C_9H_{18}, siedet bei 147 bis 150°. — Die Portion, welche früher als durch Schwefelsäure unangreifbarer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ bezeichnet wurde, erwies sich als ein Gemenge von dem Kohlenwasserstoff C_9H_{18} mit einem Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe. — In dem unter 100° siedenden Antheile wurden mehrere isomere *Hexylene* und zwei *Amylene* aufgefunden.

F. Beilstein und E. Wiegand (1) haben das ätherische Oel aus der Wurzel von *Angelica archangelica* untersucht und gefunden, daſs dasselbe fast ausschlieſslich aus Terpenen besteht und nebenbei nur geringe Mengen von Oxydationsproducten dieser Terpene enthält.

L. Naudin (2) hat das *ätherische Oel der Samen von Archangelica officinalis* untersucht. Dasselbe ist eine flüchtige nach der Angelicapflanze riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,872 bei 0°, es bräunt sich rasch am Lichte und verharzt an der Luft. Es ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D$ beträgt für eine 200 mm lange Schichte + 26°15′. Bei der fractionirten Destillation von 100 g wurden erhalten :

I.	Bei 174 bis 184°	70 g.
II.	Bei 184 bis 194°	
III.	Bei 194 bis 280°	25 g.
IV.	Bei 280 bis 330°	
V.	Ein halbflüssiger, schwer destillirbarer Rest.	

Durch wiederholte Destillation tritt Polymerisation und in Folge der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Oxydation ein. — Eine Destillation im Vacuum und über Natrium lieferte einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$, für den der Name *Terebangelen* vorgeschlagen wird. Dieser siedet bei 175°, riecht nach Hopfen, hat ein spec. Gewicht von 0,833 bei 0° und ist

(1) Ber. 1882, 1741. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 107.

rechtsdrehend; sein Drehungsvermögen wird durch Erl
vermindert. Aus der Luft nimmt dieser Kohlenwasserstol
gierig Sauerstoff auf und verharzt. In einem zwei Jahre
Angelikaöle wurden Krystalle gefunden, deren Natur nicht
sichergestellt werden konnte; dieselben dürften ein Hydra
Terebangelens sein.

F. Beilstein und E. Wiegand (1) haben me
ätherische Oele untersucht. *Erecthidisöl* besteht fast nu
Terpenen. Das Oel von *Erigeron canadense* besteht der H
masse nach aus einem bei 176° siedenden Terpen. — *Majo*
ergab aus seinem zunächst übergehenden Antheile ein bei
siedendes Terpen; der bei 200 bis 220° siedende Antheil
Oeles entspricht der Formel $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$.
Formel entspricht einem *Sesquiterpenhydrat*, der Körper ei
aber offenbar, wie sein Verhalten gegen Natrium beweist,
Hydroxylgruppen.

W. A. Shenstone (2) hat *englisches Lavendelöl* u
sucht. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation und
handeln des zuerst überdestillirenden Oelantheiles erhiel
eine geringe Menge von einem bei 167 bis 169° siede
Terpen, welches in der Kälte mit Chlorwasserstoff beha
eine nadelförmig krystallisirende Verbindung lieferte.
höher siedenden Antheile des Lavendelöles, welche sehr
an Sauerstoff sind, wurden nicht näher untersucht. Beim
kühlen des Lavendelöles, sowie der höher siedenden Ant
desselben konnte selbst unter Anwendung einer Mischung
fester Kohlensäure und Aether keine krystallinische
scheidung erhalten werden; die Oele wurden bei dieser
kühlung nur sehr dickflüssig. Aus diesem Ergebnisse sch
Shenstone, dafs in dem englischen Lavendelöle eine nen
werthe Menge Campher nicht enthalten sein kann und
demgemäfs das englische Oel von dem französischen seine
sammensetzung nach verschieden ist.

(1) Ber. 1882, 2854. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 12, 207.

H. Morin (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *therische Oel* von *Licari Kanali* vervollständigt. Durch Einirkung von Chlorwasserstoff auf das Oel entsteht ein Chlorydrat, das nach der Formel $C_{10}H_{16} . 2 HCl$ zusammengesetzt st. Dieses Chlorhydrat liefert bei der Destillation über Kalkydrat einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$, das *Licaren*. Letzterer Kohlenwasserstoff ist eine farblose, angenehm romatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,835 und iedet bei 168 bis 172°. Durch Einwirkung von Hitze oder von manchen Chloriden, wie Chlorzink, geht das Licaren in Polymere von höherem Siedepunkt über. — Das ätherische Oel von Licari Kanali kann demnach als ein Hydrat des Licarens betrachtet werden, wonach ihm die Formel $C_{10}H_{16} . H_2O$ zukommt. — Ein Gemenge von dem ätherischen Oele, Alkohol und Salpetersäure bleibt lange Zeit klar, trübt sich aber allmählich doch und scheidet ein im Wasser unlösliches rechtsdrehendes Oel ab.

P. Chapoteaut (3) hat das *ätherische Oel von Santalum album* untersucht. Dasselbe ist eine etwas dickliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,945 bei 15°, es siedet zwischen 300 und 340° und besteht fast ausschließlich aus zwei sauerstoffhaltigen Oelen, deren erstes bei 300°, deren zweites bei 310° siedet; dem ersten kommt die Formel $C_{15}H_{24}O$, dem zweiten die Formel $C_{15}H_{26}O$ zu. — Phosphorsäureanhydrid entzieht dem Santalumöl Wasser und bildet zwei *Kohlenwasserstoffe;* der eine $C_{15}H_{22}$ siedet bei 245°, der andere $C_{15}H_{24}$ siedet bei 260°. — Im geschlossenen Gefäße längere Zeit auf 310° erhitzt, zerlegt sich das Santalumöl nach folgenden zwei Gleichungen:

$$4 C_{15}H_{24}O = C_{20}H_{30}O + C_{40}H_{62}O_3 + 4 H.$$
$$C_{40}H_{62}O_3 = C_{40}H_{60}O_2 + H_2O.$$

Das Oel $C_{20}H_{30}O$ siedet bei 240° und wird durch Phosphorpentoxyd in den bei 175 bis 180° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ verwandelt. — Das Product $C_{40}H_{62}O_3$ ist eine dickliche

(1) Ann. chim. phys. [5] **25**, 427; Compt. rend. **94**, 733. — (2) JB. 1881, 1026. — (3) Bull. soc. chim. [2] **37**, 303.

gegen 340° siedende Flüssigkeit. Das Product $C_{40}H_{60}O_2$ findet sich in den honigdicken Flüssigkeiten, welche über 350° sieden. — Wird Santalumöl unter Druck bei 150° mit Eisessig erhitzt, so entsteht ein Körper von der Formel $C_{30}H_{46}O$ und ein Essigsäureester von der Formel $C_{17}H_{28}O_2$, welcher nach Fruchtessenzen riecht. — Salzsäure giebt unter denselben Bedingungen einen Salzsäureester. — Die Verbindung $C_{15}H_{26}O$ ist demnach ein *Alkohol*, die Verbindung $C_{15}H_{24}O$ dürfte der *Aldehyd* eines Alkohols von der Formel $C_{15}H_{26}O$ sein.

E. Jahns (1) hat in dem ätherischen Oel von *Satureja hortensis Carvacrol* in der Menge von ungefähr 30 Proc. nachgewiesen; aufserdem enthält dieses Oel noch eine geringe Menge eines durch Eisenchlorid violett werdenden Phenols, ferner ungefähr 20 Proc. *Cymol* und etwa 50 Proc. eines bei 178 bis 180° siedenden *Terpens*.

A. Haller (2) hat das *ätherische Oel* von *Satureja montana* untersucht. Es ist orangegelb, riecht dem Origanumöl ähnlich und hat bei 17° die Dichte 0,7394; sein Drehungsvermögen beträgt für 200 mm α_D = —6,5° bei 17°. Es enthält *Carvacrol* und ein anderes über 235° siedendes Phenol, dessen geringe Menge eine nähere Untersuchung nicht zuliefs; aufser diesen Phenolen enthält das Oel zwei Kohlenwasserstoffe, welche Terpene zu sein scheinen, der eine siedet zwischen 172 und 175°, der andere zwischen 180 und 185°.

A. H. Jackson (3) hat vergleichende Untersuchungen des *Zimmtöles* (Oel von *Cinnamomum Zeylanicum*) und des *Cassiaöles* (Oel von *Cassia lignea, Laurus cassia, Cinnamomum aromaticum*) ausgeführt. Die Dichte, Wasser von 4° als Einheit genommen, wurde für Zimmtöl = 1,0097, für Cassiaöl = 1,0[illegible] gefunden; das spec. Refractionsvermögen ist für Zimmtöl 0,3210[illegible], für Cassiaöl 0,28685. — Bei der fractionirten Destillation des Cassiaöles wurden sechs Fractionen abgeschieden und zwar I. unter 220°, II. gegen 225°, III. bei 242 bis 244°, IV. bei 24[illegible]

(1) Ber. 1882, 816. — (2) Compt. rend. 94, 132. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 13, 189.

V. gegen 250°, VI. über 255°, endlich blieb ein schwarzbrauner, fester Rückstand, der bei starker Hitze sich zersetzte. — Sowohl Zimmtöl als Cassiaöl gab mit einer Lösung von Natriumdisulphit einen dichten krystallinischen Niederschlag, während nur eine kleine Menge eines nach Sägespänen und Patchouli riechenden Oeles unverbunden blieb, welches, wenn es nicht in sehr geringer Quantität in den Oelen enthalten wäre, sich zur Unterscheidung derselben besonders eignen würde.

Ed. Schaer (1) hat das *ätherische Oel der Blätter von Cinnamomum ceylanicum* untersucht. Dasselbe ist bräunlichgelb, dünnflüssig, riecht durchdringend aromatisch und hat einen sehr beißenden Geschmack; sein spec. Gewicht ist bei 18,5° 1,049, es reagirt neutral und ist schwach linksdrehend. Bei der Destillation gehen kleine Mengen unter 100° über, dann steigt das Thermometer rasch auf 200 bis 245°, von da langsam auf 250°; bis zu dieser Temperatur geht ein farbloses Oel über, zwischen 275 und 290° destillirt noch eine kleine Menge aus dem dunkelgewordenen Rückstande ab. Die weiteren Versuche bestätigen den Befund von Stenhouse(2), wonach das Oel vorwiegend aus *Eugensäure* und einem cymolähnlich riechenden Kohlenwasserstoff besteht, dagegen konnte weder Benzoësäure noch Zimmtsäure nachgewiesen werden. Das Oel scheint eine geringe Menge eines vorläufig nicht näher zu identificirenden aldehydartigen Körpers zu enthalten, da der bei 245° übergehende Antheil mit Natriumdisulfit eine geringe Ausscheidung von Krystallen gab.

F. Reinitzer (3) hat ein *vegetabilisches Fett* untersucht, das nach der mikroskopischen Untersuchung der demselben beigemengten Pflanzenfragmente von einer *Anacardiacee* abstammen dürfte; dasselbe besteht aus 57,88 Proc. *Tristearin* und 42,12 Proc. *Trioleïn*.

W. A. Shenstone (4) hat aus der *Jafferabad-Aloë* ein Aloïn erhalten, welches mit dem *Zanaloïn*, d. h. dem Aloïn der

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 492. — (2) JB. f. 1855, 654 f. — (3) Wien. acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 825. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 461, 475.

Zanzibaraloë identisch ist. Er schlägt für die Aloïne folgende Nomenclatur vor : Das Aloïn der Natalaloë soll *Nataloïn*, die anderen Aloïne sollen *Barbaloïne* heifsen und zwar das aus der Barbadosaloë *α-Barbaloïn*, das aus der Aloë soccotrina, der Zanzibar- und Jafferabadaloë *β-Barbaloïn*.

E. Mylius (1) hat aus dem *Styrax* einen krystallisirten Körper dargestellt, den Er *Styrogenin* nennt, demselben kommt zufolge der Elementaranalyse die Formel $C_{26}H_{40}O_3$ zu.

W. v. Miller (2) hat den *amerikanischen Storax* untersucht. Derselbe lieferte bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein gelbliches Oel, dessen Siedepunkt bei 140 bis 150° lag und das ein spec. Drehungsvermögen von + 18°66′ besafs; dasselbe besteht aus Styrol und einem sauerstoffhaltigen optisch activen Körper. Weiter konnten in dem Storax nachgewiesen werden: freie *Zimmtsäure*, *Styracin*, *Zimmtsäure-Phenylpropylester*, *Storesin* und eine an der Luft rasch dunkelnde Harzsäure.

Thierchemie.

D. Monnier und C. Vogt (3) haben Gebilde von der Form *organischer Formelemente* künstlich dargestellt, indem Sie in einer geeigneten Flüssigkeit zwei Salze auf einander einwirken liefsen, welche durch doppelte Zersetzung ein oder zwei unlösliche Salze erzeugen; eines der Salze mufs in der Flüssigkeit gelöst sein, das andere wird in fester Form angewendet. Solche Gebilde entstehen sowohl in Flüssigkeiten, welche organische Verbindungen, als in solchen, welche unorganische Verbindungen enthalten; manche Flüssigkeiten, wie Lösungen von arabischem Gummi, Chlorzink sind ungeeignet. Die Form der Gebilde ist constant in Bezug auf das angewendete feste Salz

(1) Ber. 1882, 945. — (2) Arch. Pharm. [3] 20, 648. — (3) Compt. rend. 94, 45; Ann. Phys. Beibl. 6, 642.

und hängt vorzüglich von der Säure des festen Salzes ab; so geben Sulfate und Phosphate in der Regel Röhren, während die Carbonate Zellen liefern. Diese pseudo-organischen Gebilde sind von Membranen umgeben, welche nur Flüssigkeiten durchlassen. Es ist wahrscheinlich, dafs die in dem Protoplasma enthaltenen unorganischen Substanzen auf die Form der Zellen, in denen sie vorkommen, einen Einflufs ausüben.

E. Yung (1) hat Experimentalstudien über den *Einflufs physikalisch-chemischer Mittel auf lebende Wesen* angestellt, welche den Einflufs verschiedener Arten von Nahrungsmitteln auf die Entwickelung von *Rana esculenta* umfassen.

C. F. Cross und E. J. Bevan (2) haben einen Aufsatz veröffentlicht über die *Wechselbeziehungen zwischen der Chemie der Kohlenstoffverbindungen und den Erscheinungen* des Lebens.

R. Pott und W. Preyer (3) haben Untersuchungen über den *Gaswechsel* und die *chemischen Veränderungen des Hühnereies während der Bebrütung* angestellt als Fortsetzung der Untersuchung von R. Pott (4).

T. Cramer (5) bespricht die *Ernährungsweise* der sogenannten *Vegetarier* vom physiologischen Standpunkte aus.

Speck (6) hat die *Beziehungen der geistigen Thätigkeit zum Stoffwechsel* untersucht. Das Endresultat der Versuche ist das, dafs die geistige Thätigkeit direct auf den allgemeinen Stoffwechsel keinen Einflufs ausübt. Die molekularen Vorgänge im Gehirn, die ihr zu Grunde liegen, sind also entweder keine Oxydationsprocesse oder sie sind so gering, dafs sie unseren Untersuchungsmethoden nicht zugänglich sind.

F. Kuckein (7) hat den *Stoffverbrauch beim hungernden Huhn* bestimmt.

H. v. Hoesslin (8) hat die in Folge Eisenmangels in der Nahrung auftretenden *Ernährungsstörungen* studirt.

(1) Arch. ph. nat. [3] **7**, 225. — (2) Phil. Mag. [5] **14**, 346. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **27**, 320. — (4) JB. f. 1878, 985. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 346. — (6) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 81. (7) Zeitschr. Biol. **18**, 17. — (8) Zeitschr. Biol. **18**, 612.

W. Camerer (1) hat den *Stoffwechsel von Kindern* im Alter von 3 bis 13 Jahren untersucht. — Derselbe (2) hat Versuche über den *Stoffwechsel von Kindern bei ausschliefslicher Milchnahrung* ausgeführt. — S. Hasse (3) hat Untersuchungen über die *Ernährung von Kindern* im Alter von 2 bis 11 Jahren angestellt.

N. Zuntz (4) hat die *Bedeutung der Amidosubstanzen für die thierische Ernährung* experimentell untersucht. Wurde neben einer stickstofffreien Nahrung Asparagin gefüttert, so wurde dadurch der Stickstoffverlust vom Körper der Thiere um ungefähr 72 Proc. herabgesetzt. Wurde aufserdem noch Tyrosin, Taurin und Guanidinsulfocyanat gefüttert, so stieg der Eiweifszerfall um 156 Proc. gegenüber den stickstofffrei gefütterten Thieren. Wurde ein Theil des Asparagins ersetzt durch das stark ammoniakhaltige Gemisch von krystallisirten Körpern, welches bei Pankreasverdauung von Fleisch gewonnen wird, so war die Stickstoffabgabe des Körpers um 1,7 Proc. gegenüber der Abgabe bei stickstofffreier Nahrung erhöht. Das Fleischextract erhöht nicht den Nährwerth der zugleich gegebenen stickstofffreien Substanzen, es scheint den Eiweifsverlust vom Körper nicht zu beschränken.

B. Schulze (5) hat Untersuchungen über die *Fettbildung aus Kohlehydraten im Thierkörper* ausgeführt. Er fütterte acht Gänse aus einem Neste zunächst 13 Tage mit einer Futtermischung aus Roggenkleie und Stärke, tödtete dann zwei und fütterte die anderen zu je zwei mit einer stärkereicheren Nahrung von verschiedener Zusammensetzung. Aus den Resultaten der Fütterungsversuche geht hervor, dafs bei Anwendung eines Futters, welches auf einen Theil Stickstoff mehr als 5 Theile Kohlehydrat enthält, im Organismus der Omnivoren und Herbivoren eine erhebliche Bildung von Fett aus Kohlehydraten stattfindet. Bemerkenswerth war, dafs das Fleisch bei

(1) Zeitschr. Biol. **18**, 220; Ber. 1882, 93. — (2) Zeitschr. Biol. **18**, 488. — (3) Daselbst **18**, 553. — (4) Ber. 1882, 94; Du Bois-Reymond's Arch. 1882, 424. — (5) Chem. Centr. 1882, 716; Landwirthsch. Jahrb. 1882.

der Mästung keine Gewichtszunahme erfuhr und die Knochen sogar eine geringe Abnahme. Bezüglich des Details der Untersuchung mufs auf das Original verwiesen werden.

J. Byrne Power (1) hat Untersuchungen über die *Stickstoffausscheidung durch die Haut* angestellt, welche ergeben haben, dafs bei einem Erwachsenen im Mittel per Stunde 0,0824 g Stickstoff in Form einer löslichen Verbindung von der Haut ausgeschieden werden. In Anbetracht dieser geringen Menge kann man nicht annehmen, dafs die Hautthätigkeit in diesem Sinne die Nierenthätigkeit mit Erfolg zu vertreten vermöchte.

Stutzer (2) hat die wichtigsten *Nahrungsmittel für Kranke und Kinder*, sowie einige zur Ernährung empfohlene Geheimmittel untersucht und folgende Resultate erhalten :

	Verdaulich. Eiweifs	Fett	Kohlehydrate	Wasser	Mineralstoffe	Phosphorsäure	
Nestle's Kindermehl	9,9	5,16	79,3	4,17	1,47	0,411	Proc.
Wahl's Kindermehl	1,88	1,28	86,37	10,14	0,33	0,143	„
Göttinger Kindermehl	9,15	5,07	77,01	6,59	2,17	0,509	„
Löflund's Kindernahrung	3,88	—	60,88	34,25	1,54	0,514	„
Timpe's Kindernahrung	5,25	2,93	84,76	6,11	0,95	0,467	„
Liebe's Nahrungsmittel	3,51	—	70,65	24,48	1,36	0,298	„
Weibezahn's Hafermehl	9,12	7,10	72,51	10,32	0,95	0,586	„
Knorr's Hafermehl	9,78	5,73	72,64	10,61	1,24	0,673	„
Frisches Weifsbrod	7,20	0,28	60,76	30,28	1,48	0,247	„
Frisches rheinisches Schwarzbrod	4,20	1,16	52,09	41,32	1,23	0,514	„
Arrowroot-Bisquit	6,71	12,21	73,67	6,53	0,88	0,236	„
Revalescière DuBarry	19,93	1,55	65,65	10,56	2,31	0,911	„
Hartenstein's Leguminose (Mischung 1)	20,01	2,17	64,87	10,63	2,32	0,765	„
Hartenstein's Leguminose (Mischung 2)	18,64	1,72	65,92	11,92	1,8	0,813	„
Dasselbe (Misch. 3)	14,61	1,38	69,97	12,47	1,57	0,653	„
Malto-Leguminose	19,43	1,72	67,78	8,01	3,06	0,923	„

(1) Lond. R. Soc. Proc. 33, 354. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 21, 724.

	Verdaulich. Eiweifs	Fett	Kohlehydrate	Wasser	Mineralstoffe	Phosphorsäure	
Link's Malzextract	2,5	—	63,46	33,11	0,93	0,35	Proc.
Hoff's Malzextract	0,28	1,20 [1]	7,10 [2]	91,29	0,13	0,08	"
Entölter Cacao v. Lobeck u. C. in Dresden	4,16	33,48	50,47	6,71	5,18	1,671	"
Entölter Cacao von Stollwerk in Köln	6,72	30,95	52,0	6,55	3,78	1,79	"
Mageres Ochsenfleisch	18,53	3,45	2,59 [3]	74,26	1,17	0,505	"
In die *Suppe* v. diesem Fleisch gingen über	1,51	0,52	2,29 [3]	—	0,82	0,318	"
Im *gekochtem Fleisch* blieben	17,02	2,93	0,3 [3]	—	0,35	0,187	"
Hühnerfleisch	16,56	2,85	2,8 [3]	76,51	1,28	0,435	"
Liebig's Fleischextract	3,4	—	53,85 [3]	19,57	23,18	8,57	"
Geräucherter westfälischer Schinken	18,92	36,41	5,4 [3]	28,25	11,02	0,495	"
Kuhmilch (durchschnittlich)	4	3,5	4,5	87,3	0,7	—	"
Condensirte Milch	8,79	10,45	54,22	24,79	1,75	0,532	"
Hühnerei (weifses)	13,48	0,26	0,91 [3]	84,72	0,63	0,035	"
Hühnerei (gelbes)	13,01	30	3,49 [3]	51,85	1,65	1,21	"
Caviar	25,81	15,45	2,05 [3]	52,16	4,53	1,129	"
Austern v. Ostende	5,78	1,77	8,63 [3]	82,08	1,79	0,286	"

[1] Alkohol. — [2] Kohlehydrate, Extractstoffe, Glycerin u. s. w. — [3] Extractstoffe.

Niederstadt (1) analysirte das von E. Kemmerich und Comp. in *Sta. Elena in Argentinien* dargestellte *Fleischextract* und fand in demselben :

Organische Substanz . .	66,07	Proc.
Anorganische Substanz (Asche)	20,08	"
Wasser	13,85	"
Stickstoff	9,02	"
In Alkohol löslich . . .	69,60	"
In Alkohol unlöslich . .	16,55	"

Die Analyse der Asche ergab :

Eisenoxyd	0,32	Proc.
Kalk	1,76	"
Magnesia	2,03	"

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 580.

Natron	11,32	Proc.
Kali	44,04	„
Chlor	8,36	„
Schwefelsäure	1,62	„
Phosphorsäure	32,12	„
Kieselsäure	0,31	„

Mit Wasser giebt das Extract eine fast völlig klare Lösung.

v. Mering (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Verhalten des Chloralhydrates und Butylchloralhydrates im Organismus* resp. die Bildung der *Urochloralsäure* und *Urobutylchloralsäure* fortgesetzt. Die Urochloralsäure spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Wasseraufnahme in *Trichloräthylalkohol* und *Glycuronsäure* gemäfs der Gleichung :

$$C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7.$$

Nach dieser Zersetzung kommt der Urochloralsäure die Formel $C_8H_{11}Cl_3O_7$ zu. — Die Urobutylchloralsäure wurde aus dem Harn von Hunden gewonnen, die längere Zeit hindurch mit Butylchloral gefüttert worden waren. Die reine Säure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ist linksdrehend und reducirt Fehling'sche Lösung, aber erst nach vorausgegangenem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren; die Formel der Urobutylchloralsäure ist $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$; durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird unter Wasseraufnahme Trichlorbutylalkohol und Glycuronsäure gebildet nach der Gleichung :

$$C_{10}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O = C_4H_7Cl_3O + C_6H_{10}O_7.$$

Bei den bis jetzt näher bekannten Verbindungen der Glycuronsäure, Uronitrotoluolsäure und Camphoglycuronsäure ist der zugehörige Paarling im Organismus durch Oxydation der eingeführten Substanz entstanden. Der hier vorliegende Paarling, Trichloräthylalkohol resp. Trichlorbutylalkohol ist aber durch Reduction entstanden. Die Urochloralsäure besitzt auch für

(1) Ber. 1882, 1019; Zeitschr. physiol. Chem. 6, 480. — (2) JB. f. 1875, 880.

den Gerichtschemiker ein nicht unbedeutendes Interesse. Es gelang vor mehreren Jahren Musculus, aus dem Urin einer plötzlich verstorbenen Person, von der man vermuthete, daſs sie an Gift gestorben sei, urochlorals. Kalium darzustellen und hierdurch Chloralvergiftung nachzuweisen. — E. Külz (1) führt Beschwerde darüber, daſs v. Mering Seinen (3) Antheil an der Förderung der Kenntniſs von der Urochloralsäure und Urobutylchloralsäure zu wenig gewürdigt habe.

E. Külz (2) hat die Ergebnisse Seiner (3) Untersuchungen über *Urochloralsäure* und *Urobutylchloralsäure*, welche beiden Verbindungen im Organismus nach Einverleibung von Chloralhydrat und Butylchloralhydrat entstehen, nunmehr ausführlich veröffentlicht.

J. Mauthner (4) hat beobachtet, daſs das *Cystin* in salzs. Lösung starke Linksdrehung zeigt. Ungefähr $1^1/_2$ Monate später theilte auch E. Külz (5) mit, daſs das Cystin linksdrehend sei; Er fand das spec. Drehungsvermögen = — 142°. — Angeregt durch diese Entdeckung hat nun E. Baumann (6) die *Bromphenylmercaptursäure* (7), die von ihr abgeleiteten Abkömmlinge, sowie das *Serin* auf ihr optisches Verhalten untersucht. Die freie *Bromphenylmercaptursäure* in alkoholischer Lösung dreht links, ihr Natronsalz dreht rechts, die *Phenylmercaptursäure* dreht im freien Zustande links, ihr Natronsalz dreht rechts. *Bromphenylcystin* und *Phenylcystin* drehen in alkalischer Lösung links. — Da alle bekannten Reactionen des *Cystins* im Einklange mit der Formel $CH_3C(NH_2, SH)-COOH$ stehen, so wurde dessen Synthese vom Alanin und der Brenztraubensäure aus versucht; bis jetzt aber ohne Erfolg. — *Serin* wird durch kochendes Barytwasser nur sehr langsam zerlegt, dabei entsteht weder Oxalsäure noch Uvitinsäure, das Serin ist somit nicht

(1) Ber. 1882, 1538. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. 28, 506. — (3) JB. f. 1881, 1059. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 882. — (5) Ber. 1882, 1401. — (6) Daselbst 1882, 1731. — (7) JB. f. 1881, 1036.

analog dem Cystin constituirt. In 5 procentiger wässeriger Lösung ist das Serin nicht optisch activ.

E. Schulze und J. Barbieri (1) haben in den Samen und Cotyledonen der *Lupine*, sowie in der Wurzel und dem hypocotylen Gliede der Keimlinge zwei verschiedene *Cholesterine* gefunden, welche von den bekannten Cholesterinen verschieden sind; das aus der Wurzel abgeschiedene Präparat nennen Sie *Caulosterin*. Es wird die Frage ventilirt, welche von den bekannten Cholesterinen einheitliche Substanzen und nicht Gemenge sind und es wird an der Hand von quantitativen Cholesterinbestimmungen der Schlufs gezogen, dafs die Cholesterine nicht zu jenen Samenbestandtheilen gehören, welche während der bei Lichtabschlufs stattfindenden Keimung verbraucht werden. Sehr wahrscheinlich ist es, dafs in den am Licht sich entwickelnden Pflänzchen ein beträchtlicher Theil des Cholesterinvorrathes verbraucht wird. — In einem Nachtrage geht E. Schulze (2) neuerdings auf die Frage ein, welche Cholesterine einheitliche Substanzen seien und bezeichnet mit Sicherheit als solche das *Gallenstein-Cholesterin* und das *Isocholesterin*; auch werden die Cholesterinformeln besprochen.

Stutzer (3) hat das Vorkommen von *Nucleïn* in *Schimmelpilzen* und in der *Hefe* nachgewiesen.

W. Klinkenberg (4) hat, um zu entscheiden, ob die verschiedenen *Nucleïne* gleiche Zusammensetzung besitzen, den Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffgehalt der *Nucleïne verschiedener Futtermittel* bestimmt. Er fand in diesen Futtermitteln für 1 Theil Phosphor:

	Stickstoff	Schwefel
Mohnkuchen . . .	9,99 Thl.	2,43 Thl.
Erdnufskuchen . . .	9,56 „	2,41 „
Rapskuchen . . .	9,82 „	2,47 „
Amerikan. Baumwollsamen	9,25 „	—

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 159. — (2) Daselbst [2] **25**, 458. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 572. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 566.

	Stickstoff	Schwefel
Fleischfuttermehl I. . .	8,44 Thl.	2,21 Thl.
Fleischfuttermehl II. . .	7,87 „	1,65 „
Palmkuchen . . .	18,08 „	3,02 „
Hefe-Nucleïn . . .	6,97 „	0,88 „

Man sieht aus dieser Tabelle, dafs die Nucleïne einzelner Futtermittel als identisch angesehen werden können, während andere bedeutende Verschiedenheit von diesen zeigen. Es wurde auch noch ermittelt, dafs die Nucleïne des Cacaos und des Schwarzbrodes Schwefel enthalten.

M. Nencki (1) hält das von Gautier und Étard (2) aus faulem Fischfleische erhaltene basische Product, was Diese als ein Isomeres des Hydrocollidins bezeichnen, für identisch mit einer von Ihm bei der Fäulnifs des Leims erhaltenen Base von der Formel $C_8H_{11}N$, welche mit Aldehyd-Collidin isomer ist. Dieselbe ist nach Nencki's Ansicht eine aromatische Base, wahrscheinlich ein *Isophenyläthylamin* = $C_6H_5-CH(CH_3, NH_2)$. Die von Gautier und Étard (2) als dem Parvolin isomer bezeichnete Base hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_9H_{11}N$ und stehen beide Basen in nahem Verhältnifs zu Indol und Skatol.

A. Kossel (3) hat Untersuchungen über den *Zellkern* (4) ausgeführt. Quantitative *Nucleïn*-Bestimmungen für verschiedene Organe ergaben, dafs die kernreichsten Organe, wie Milz, Leber, Pankreas, viel Nucleïn enthalten, während kernarme Gewebe, wie Blut und Muskeln, wenig Nucleïn liefern; besonders auffallend ist das Verhältnifs des leukämischen Blutes zum normalen, ferner die Vergleichung des Muskels im erwachsenen Zustand mit dem kernreichen embryonalen Muskel, endlich die für frischen und degenerirten Eiter gefundenen Werthe. Jene Organe, deren Thätigkeit wir hauptsächlich Ernährungs- und Neubildungsprocesse zuschreiben, wie Leber und Milz, enthalten weit mehr Nucleïn als die locomotorischen Apparate (Muskeln). — Ueber das Verhalten des Nucleïns bei verschiedenen Ernährungszuständen ergab sich, dafs beim hungernden Thier eine

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 47. — (2) Dieser JB. : S. 1286 f. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 7. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 1056.

merkliche Aenderung des Nucleïngehaltes wohl in der Leber, nicht aber im Muskel eintritt, woraus hervorgeht, daſs das Nucleïn während des Hungerzustandes weniger leicht dem Gewebe entzogen wird, als die übrigen Phosphorsäureverbindungen. — Versuche mit *Hefe* ergaben, daſs in derselben bei Digestion mit Wasser nur eine geringe Zersetzung des Nucleïns erfolgt; die Vorstellung, daſs das Nucleïn ein Reservestoff sei, auf dessen Kosten ein hungernder Organismus lebt, muſs zurückgewiesen werden. Die physiologische Function des Nucleïns ist wahrscheinlich in einer Beziehung zur Neubildung der Gewebe zu suchen; der Nucleïngehalt eines schnell wachsenden, embryonalen Muskels wurde erheblich gröſser gefunden, als der eines fast erwachsenen Individuums. — Bei der Spaltung des Nucleïns durch Kochen mit Mineralsäuren tritt auſser Hypoxanthin und Xanthin noch *Guanin* auf. Da das Guanin durch Oxydation in Guanidin und endlich in Harnstoff übergeführt werden kann, so ist in der Zersetzung des Nucleïns eine Quelle für *Harnstoff*bildung ohne synthetischen Vorgang gegeben. Es existirt auch eine Beziehung des Hypoxanthins zur Harnsäurebildung. Muskeln solcher Organismen, welche als Hauptproduct des Stoffwechsels Harnsäure ausscheiden, sind viel reicher an Hypoxanthin als die des Menschen und des Pferdes. Was das Verhalten von Xanthin, Hypoxanthin und Guanin betrifft, so findet während des Hungerzustandes eine geringe Abnahme derselben statt; bei der Leukämie ist der Hypoxanthingehalt der Leber und Milz gegenüber den normalen Organen nicht vermehrt, wohl aber jener des Blutes.

Derselbe (1) stellte einige Untersuchungen über die Menge von *Xanthin* und *Hypoxanthin* an, welche aus den *Nucleïnen* (2) verschiedener Organe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (5 ccm auf 1 Liter Wasser) unter Druck gewonnen werden. Letztere Operation geschah in einem Dampfkochtopf mit dem zerhackten Gewebe derart, daſs nach 3- bis 4stündigem Kochen durch Barytwasser alkalisch

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 422. — (2) JB. f. 1881, 1057.

gemacht, mit Kohlensäure der Ueberschufs des letzteren entfernt und das Filtrat (zu welchem die Auskochungen des Niederschlages hinzukamen) nach dem Eindampfen auf 300 ccm mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak hingestellt wurde. Aus dem von einem etwa entstandenen Niederschlag abgesonderten Filtrat fällt man endlich die Substanzen mit Silbernitrat aus, wäscht den Niederschlag mit Ammoniakwasser aus, trocknet und wägt. Auf die Weise wurde gefunden :

Bezeichnung des Organs :	Leber vom Hund	Milz vom Pferd	Prefshefe
Stickstoffgehalt des feuchten Organs . .	3,42 Proc.	3,14 Proc.	2,24 Proc.
Zur Bestimmung von Xanthin u. Hypoxanthin angewendete Menge des feuchten Organs	236,5 g	270,0 g	515,0 g
Menge des bei 110 bis 120° getrockneten Silberniederschlags	1,156 g	3,267 g	7,242 g
Stickstoffgehalt des Silberniederschlags .	14,55Proc.	14,46Proc.	12,57Proc.

Uebrigens besteht der Silberniederschlag nicht nur aus den Silberverbindungen des Hypoxanthins und Xanthins, sondern wahrscheinlich auch aus denen des *Carnins* (1) und Guanins. — Zur *Darstellung* des Hypoxanthins in gröfserem Mafsstabe empfiehlt Er Prefshefe (2) und zwar werden davon auf 750 g 2 Liter Wasser genommen und diese mit jener nach dem Versetzen mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure 3 bis 4 Stunden hindurch im Dampfkochtopf erhitzt. Danach entfernt man Schwefelsäure und Phosphorsäure, fällt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat, krystallisirt den Niederschlag aus siedender Salpetersäure um, entfernt die letztere durch Digestion mit Ammoniak, behandelt den Rückstand mit Schwefelwasserstoff und kocht sodann die von Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit anhaltend mit Zinkstaub. Nach der Einwirkung desselben fällt man wieder mit Silbernitrat und krystallisirt die Silber-

(1) JB. f. 1871, 845. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 952.

verbindung um, aus welcher nun das reine Hypoxanthin dargestellt werden kann. Neben diesem entsteht bei der Reaction etwas Guanin. — Entgegengesetzt der Angabe von Strecker (1), nach welcher Hypoxanthin durch rauchende Salpetersäure in ein Nitroderivat und dieses durch Reduction in *Xanthin* übergehen soll, gelang Kossel diese Ueberführung nicht und zwar ebensowenig auf diesem Wege als durch Oxydation mittelst Permanganat. Durch Erhitzen von *Hypoxanthin* mit Wasser im Rohr auf 200° wird dasselbe in Kohlensäure, Ammoniak und etwas Ameisensäure zersetzt. Mit schmelzendem Kali, gleichfalls bei 200°, zerlegt es sich in Ammoniak und Cyanwasserstoff.

M. Nencki und N. Sieber (2) haben in Fortsetzung Ihrer (3) Arbeit : „Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Bruttemperatur" Untersuchungen über die *physiologische Oxydation* ausgeführt. Sie studirten zunächst die Oxydation organischer Verbindungen in alkalischer Lösung bei Bruttemperatur durch den molekularen Sauerstoff; die dieſsbezüglichen Ergebnisse sind folgende : 1. *Dextrose, Eiweiſs, Leim, Pepton, Leucin, Tyrosin, Glycocoll,* thierische Säfte und Gewebe absorbiren in alkalischer Lösung mehr oder weniger atmosphärischen Sauerstoff und zwar ist die Absorption abhängig : von der molekularen Structur der betreffenden Substanz, von dem relativen Alkaligehalt und der Concentration der Lösung und von der Dauer der Einwirkung. 2. Die Menge des absorbirten Sauerstoffes erreicht ein bestimmtes Maximum, das bei längerer Einwirkung nicht überschritten wird, auch wenn die entstandenen Producte noch weiterer Oxydation fähig sind. So absorbirte Dextrose nur 14,7 Proc., Harnsäure nur 9 Proc. ihres Gewichtes an Sauerstoff. Die Verbrennung durch den molekularen Sauerstoff ist nie eine vollständige. 3. Einzelne organische Verbindungen, wie Dextrose und Eiweiſs, werden gleichzeitig durch das Alkali

(1) JB. f. 1858, 545. — (2) J. pr. Chem. [2] **26**, 1. — (3) JB. f. 1881, 1032.

mittelst Hydratation zersetzt, doch ist die Hydratation nicht das Primäre und Nothwendige. Die Sauerstoffabsorption ist von der Hydratation unabhängig. — Die Oxydationen durch den molekularen Sauerstoff verlaufen sehr langsam, namentlich wenn das Alkali nicht als Hydroxyd, sondern als Carbonat und in solcher Verdünnung, wie im Thierkörper angewendet wird. Zur Erklärung der energischen Sauerstoffabsorption in den lebendigen Geweben müssen noch andere chemische Vorgänge in Betracht gezogen werden. Die Gewebesäfte des Thierkörpers absorbiren gewifs mit noch gröfserer Intensität den Sauerstoff, als eine Lösung von 0,5 Proc. Dextrose und 0,25 Soda bei Bruttemperatur, aber viele organische Verbindungen, die im Thierkörper zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, werden in alkalischer Lösung an der Luft nicht weiter oxydirt. — Durch entsprechende Versuche wurde nachgewiesen, dafs bei der Oxydation von Dextrose und Harnsäure an der Luft in alkalischer Lösung atomistischer Sauerstoff nicht entsteht. — Der Ort der Oxydationsprocesse im Thierkörper ist die lebendige protoplasmahaltige Zelle. Die in den todten Zellen aufgefundenen Materien, wie Eiweifs, Dextrose, Fett und Lecithin absorbiren nicht als solche, sondern nur vermöge des Alkalis molekularen Sauerstoff; da das lebendige protoplasmatische Eiweifs energisch Sauerstoff absorbirt, so ist vor allem in dem molekularen Bau die Ursache der starken Affinität zum Sauerstoff zu suchen. Nencki und Sieber besprechen auch die Hypothesen, welche zur Erklärung der Lebensvorgänge aufgestellt wurden. Die Ansicht von Loew und Bokorny (1), nach der lebendes und todtes *Protoplasma* sich nur durch die Anwesenheit resp. Nichtanwesenheit von Aldehydgruppen unterscheiden, scheint Ihnen nicht zutreffend, denn lebendes Protoplasma der thierischen Zelle kann ohne Sauerstoff nicht existiren, Aldehyde aber können diefs ganz gut. Es scheint vielmehr, dafs die fortdauernde Umsetzung zwischen dem molekularen Sauerstoff und den Atomen im Molekül des Plasmas das charakteristische Merkmal des lebendigen thierischen Protoplasmas ist; möglich, dafs in demselben gleichzeitig

(1) JB. f. 1881, 1005.

noch andere chemische Processe, wie Condensationen und Hydratationen stattfinden und dafs, wenn die dadurch entstandenen Producte bei Ausschlufs von Sauerstoff nicht wegoxydirt und als Kohlensäure entfernt werden, diefs die Ursache des Absterbens des Protoplasmas ist. — Die Hypothese von Hoppe-Seyler, der zufolge die Art der chemischen Processe bei der Fäulnifs und im Leben der Thiere übereinstimmt, wird von Nencki und Sieber nicht als richtig anerkannt. — Aus dem Vorhergehenden resultirt, dafs die Function der die Oxydation bewirkenden Zellen zunächst darin besteht, sehr leicht oxydirbare, stark reducirende Materien zu bilden, unter welchen, wenn nicht als die einzige, so doch als die hauptsächlichste, das aus labilem Eiweifsmolekül bestehende Plasma zu betrachten ist. Dieses mufs schon durch molekularen Sauerstoff oxydirbar sein und gleichzeitig atomistischen Sauerstoff abspalten, wodurch im Zellinhalte vorhandene, durch molekularen Sauerstoff nicht verbrennbare Substanzen oxydirt werden. Die Oxydation vieler organischer Stoffe, wie der mehratomigen Phenole, der Leukoverbindungen von Farbstoffen verläuft in alkalischer Lösung viel rascher, und zweifellos ist die Gegenwart von Alkali für die Oxydation in thierischen Zellen nothwendig. — Im Anschlusse an diese Untersuchungen über die physiologische Oxydation wurden auch Untersuchungen über *Diabetes* gemacht. Vor allem wurde ermittelt, dafs von Diabetikern pflanzens. Alkalien zu kohlensauren verbrannt werden, ebenso wie von Gesunden; dasselbe gilt von der Umwandlung des Benzols in Phenol. Gröfsere Gaben von doppeltkohlens. Natron setzen die Zuckerausscheidung nicht merklich herab. — Der *Traubenzucker* passirt unverändert den Organismus des Diabetikers, während die *Milchsäure* und die anderen durch Einwirkung von 0,3 procentiger Natronlauge bei Bruttemperatur entstehenden Spaltungsproducte vollständig oxydirt werden. Es ist nicht daran zu zweifeln, dafs, wenn der Diabetiker Zucker genau so wie die verdünnte Lauge in Milchsäure zu spalten vermöchte, er ihn hernach auch vollständig oxydiren würde. — Es scheint, als ob die Umwandlung unserer Nahrungsstoffe in Säuren, wonach sie

durch das Alkalicarbonat des Blutes und der Gewebe zu neutralen Salzen werden, eine wesentliche Bedingung für ihre Verbrennung in dem Plasma der Gewebe wäre. Da nun Dextrose so leicht in Milchsäure übergeführt wird, so liegt der Gedanke nahe, dafs die Ursache des *Diabetes mellitus* in dem Unvermögen des Organismus : Traubenzucker in Milchsäure oder auch andere Säuren, wie z. B. Glycuronsäure, zu verwandeln, liegt. Diese Ansicht ist nicht neu, schon Schultzen sprach die Ansicht aus, dafs beim Diabetes Zucker deshalb unverändert ausgeschieden werde, weil das ihn in Milchsäure und Glycerinaldehyd spaltende Ferment fehlt. Versuche, ein solches Ferment aus Pankreas, Leber, Magen- und Darmmucosa dazustellen, blieben erfolglos. — Die Angabe von Hammarsten, dafs in der Magenschleimhaut ein milchsäurebildendes Ferment enthalten sei, ist unrichtig.

M. Nencki und N. Sieber (1) haben nachgewiesen, dafs im *Harne Leukämischer* Milchsäure nicht vorhanden ist und dafs die Milchsäure, welche man Leukämischen eingiebt, in deren Organismus vollständig verbrannt wird. Die Fähigkeit, Benzol zu oxydiren, ist bei leukämischen Patienten enorm herabgesetzt. Von den Angaben über das Vorkommen der *Milchsäure* im Harne verdienen nur jene von Schultzen und Riefs (2) (acute Phosphorvergiftung) und von Wiebel (Trichinose) Vertrauen, alle übrigen Angaben sind nicht verläfslich. Der Uebergang von Milchsäure in den Harn wäre in erster Instanz Folge der aufgehobenen resp. herabgesetzten Oxydationsfähigkeit des lebenden Protoplasma. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre es begreiflich, dafs bei Kachexien in Folge verschiedenster Krankheiten Milchsäure im Harne erscheinen kann.

Th. Weyl und H. Zeitler (3) haben Experimentalstudien über die *saure Reaction des thätigen Muskels* und über die *Rolle der Phosphorsäure beim Muskeltetanus* ausgeführt; dieselben haben ergeben, dafs in dem gereizten Muskel eine Vermehrung der anorganischen Phosphorsäure stattfindet, durch welche die saure

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 41. — (2) JB. f. 1869, 810 f. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 557.

Reaction des tenanisirten Muskels erklärt wird, indem dieselbe durch das sauer reagirende primäre Kaliumphosphat bedingt ist. Die Vermehrung der Phosphorsäure im Tetanus rührt von der Zersetzung des Lecithins und des Nucleïns her.

A. Lebedeff (1) hat einen Aufsatz unter dem Titel: Ueber die *Ernährung mit Fett* veröffentlicht. Derselbe enthält die Beschreibung einer Methode zur Fettanalyse, die Analysen von *Gänsefett* und *Menschenfett*, ferner das Resultat von Fütterungsversuchen mit Tributyrin, welche ergaben, daſs dieses verdaut und resorbirt, aber nur in sehr geringer Menge angesetzt wird; endlich eine Aufzählung der von früheren Forschern erhaltenen Resultate bezüglich des Verhaltens von Nahrungsfett.

H. Schulz (2) hat die *Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure* untersucht und ist zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Die Chloride der Alkali- und Erdalkali-Metalle werden in wässeriger Lösung durch Kohlensäure schon bei niederer Temperatur und Atmosphärendruck zerlegt unter Bildung von Salzsäure und Alkali- resp. Erdalkali-Carbonat. 2. Die Zerlegbarkeit ist eine bei den einzelnen Verbindungen verschiedene, sie steigt vom Chlorbaryum zunehmend aufwärts zum Chlornatrium. — 3. In diesem eigenthümlichen Verhalten zwischen den gelösten Chloriden und der Kohlensäure haben wir eine einfache, wenn auch nicht die einzige Erklärung für die Bildungsweise freier Salzsäure im Organismus. — 4. Aus dem was wir über das Verhalten der Jodalkalien gegenüber dem lebenden organischen Gewebe wissen, aus dem was experimentelle Untersuchungen über das Verhalten der lebenden Materie unter dem Einfluſs von Chloralkalien, zumal dem des Kochsalzes eruirt haben, dürfen wir den Schluſs ziehen, daſs die Chloride und auch hier wieder besonders das Chlornatrium in bestimmter Beziehung stehen zu dem Verhalten des Sauerstoffes innerhalb der Gewebe. Wir dürfen als einen Hauptgrund für das Vorkommen sowohl wie auch für die Nothwendigkeit des Vorhandenseins

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 139. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **27**, 454; Chem. Centr. 1882, 567.

von Chloralkali im lebenden Körper die Eigenschaft desselben ansprechen, bei Gegenwart von lebendem Protoplasma Chlor abzuspalten und so indirect oxydirend zu wirken. — 5. Daraus erklärt sich dann endlich das besondere Verhalten der Chloride, zumal aber des Chlornatriums, den Stoffumsatz zu fördern, das organische Leben anzuregen und als Heilmittel da wirken zu können, wo es in passenden Mengen und unter richtiger Indication zur Verwendung gelangt. — Es wird noch ausdrücklich von Schulz bemerkt, dafs bei der Wirkung der Chloride der Alkali- und Alkalierdmetalle auch dem Metalle und nicht nur dem Chlor eine bestimmte Rolle zufällt.

W. v. Schröder (1) hat, um die Frage, an welchem Orte im Organismus des Säugethieres die *Harnstoffbildung* vor sich geht, zu entscheiden, Blut, welches mit kohlens. oder ameisens. Ammoniak versetzt war, durch einzelne Organe geleitet und nach einer sehr scharfen Methode in dem Blute vor und nach dem Durchleiten den Harnstoffgehalt bestimmt. Die ausgeführten Versuche haben ergeben, dafs in der Leber Harnstoff gebildet wird, dafs dagegen in der Niere und im Muskel Harnstoffbildung nicht stattfindet, soweit es sich um die Bedingungen handelt, unter denen die Versuche angestellt wurden. v. Schröder zieht aus den Ergebnissen seiner Experimente weiter den Schlufs, dafs die Harnstoffbildung im Organismus aus Kohlensäure und Ammoniak durch Wasserabspaltung erfolge, da die von Salkowski (2) gemachte Annahme der Harnstoffbildung aus Cyansäure Seine Resultate nicht zu erklären vermöge.

F. Kronecker (3) hat durch Untersuchungen über die *Hippursäurebildung* beim Menschen erwiesen, dafs das Vermögen des menschlichen Organismus, Hippursäure aus Benzoësäure zu bilden, verringert ist, wenn die Nieren afficirt sind. Auf die Art der Erkrankung derselben kommt es dabei nicht an, vielmehr ist diese Fähigkeit in um so stärkerem Mafse beeinträchtigt, je höhere Grade die Erkrankung der Organe er-

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 364. — (2) JB. f. 1877, 975. — (3) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 344.

reicht hat. — In einem Falle von Schrumpfniere wurde die eingeführte Hippursäure durch das an verschiedenen Stellen des Organismus befindliche Hystozym zerlegt und somit Benzoësäure abgeschieden; die Synthese derselben mit Glycocoll, welche unter normalen Verhältnissen in der Niere vollständig erfolgen sollte, war hier gehindert, weil das Nierengewebe zum gröfsten Theil der Zerstörung anheim gefallen war.

F. Rosenbaum (1) hat Untersuchungen über den *Kohlehydratbestand des thierischen Organismus nach Vergiftung mit Arsen, Phosphor, Strychnin, Morphin und Chloroform* ausgeführt, aus denen folgendes hervorgeht : 1. Das Leberglycogen verschwindet bei verschiedenen Vergiftungen, auch wenn sie nur wenige Stunden gedauert haben, leicht vollständig, was um so auffälliger ist, als bekanntlich durch Inanition derselbe Effect, nur sehr langsam, erzielt wird. 2. Das Muskelglycogen zeigt dagegen eine grofse Ausdauer; es wurde nur nach protrahirter Strychninvergiftung gänzlich vermifst.

J. Seegen (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die *Zuckerbildung in der Leber aus Pepton* fortgesetzt. Es wurden Hunde mit Pepton gefüttert und einige Stunden darauf getödtet, dann wurde sofort ein Stück Leber ausgeschnitten und auf den Zuckergehalt untersucht. Bei allen mit Pepton gefütterten Thieren war der Zuckergehalt der Leber bedeutend gröfser, als der normale. Ferner wurden Hunden Injectionen von Peptonlösung in die Pfortader gemacht und nach 40 bis 60 Minuten wurde Leber und Lebervenenblut untersucht. Die Peptoninjection bewirkte in allen Fällen eine Zunahme des Zuckergehaltes der Leber und des Lebervenenblutes gegenüber der Norm. Endlich wurden Stücke von Leber, die Hunden frisch entnommen war, mit Peptonlösung und defibrinirtem Blut bei Bluttemperatur einige Stunden erhalten, während durch die Masse ein Luftstrom ging; auch bei diesen Versuchen vergröfserte sich der Zuckergehalt der Leber. — Durch diese Thatsachen ist festgestellt, dafs der

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 450. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **28**, 99. — (3) JB. f. 1881, 1038.

thierische Organismus aus Eiweifskörpern *Kohlehydrate* zu bilden vermag, ferner, dafs die Leber im Leben Zucker zu bilden vermag, wahrscheinlich aus Pepton, endlich, dafs in der Leber die Umwandlung des Peptons für Ernährungszwecke stattfindet und dafs der Zucker eines dieser Umwandlungsproducte ist.

D. Finkler (1) hat in einer vorläufigen Mittheilung die Ergebnisse von Untersuchungen über den *Stoffwechsel des fiebernden Organismus* veröffentlicht und bald darauf (2) in einem umfangreichen Aufsatz über das *Fieber* Seine experimentellen Untersuchungen ausführlich mitgetheilt. Beide Aufsätze lassen einen kurzen Auszug kaum zu und müssen daher im Originale studirt werden.

W. Klinkenberg (3) hat den *Gehalt* verschiedener *Futtermittel an Stickstoff in Form von Amiden, Eiweifs und Nucleïn* bestimmt; die Arbeit erstreckt sich auf : Mohnkuchen, Sesamkuchen, Sojabohne, Erdnufskuchen, Leindotter, Rapskuchen, Coprakuchen, Baumwollsamen, Reismehl, Biertträber und Fleischfuttermehl. Die Bestimmungen wurden nach den von A. Stutzer(4) angegebenen Methoden ausgeführt.

W. Tappeiner (5) hat Versuche über *Celluloseverdauung* angestellt, welche Ihn zu dem Schlusse führten, dafs die Lösung der Cellulose im Darm der Wiederkäuer ein Gährungsprocefs ist, welcher im Pansen und Blinddarm vor sich geht und zwar handelt es sich höchst wahrscheinlich um eine Sumpfgasgährung. Die gelöste Cellulose hat nicht den Werth eines Kohlehydrates, wie man bisher bei den Futterrechnungen anzunehmen pflegte, sondern einen viel geringeren; ein grofser Theil wird bei dem Auflösungsprocefs in werthlose, gasförmige Producte übergeführt und auch der Rest kann selbst im günstigsten Falle den Werth eines Kohlehydrates nicht erreichen.

K. Hasebrock (6) hat den Einflufs chemischer und an-

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **27**, 267. — (2) Daselbst **29**, 89. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 155. — (4) JB. f. 1880, 1217 f. — (5) Ber. 1882, 999. — (6) Zeitschr. Biol. **18**, 41.

derer Agentien auf die *Blutgerinnung* untersucht. Wasserzusatz von $^1/_2$ Blutvolumen führt sowohl in Bezug auf den Anfang als auf das Ende eine Beschleunigung der Gerinnung herbei, während gröſsere Zusätze zunehmende Verlangsamung bewirken. Bei einem Wasserzusatz von 0,4 des Blutvolumens wird das Maximum in der Beschleunigung der Gerinnung erreicht. Je gröſser die Verdünnung, desto weiter ist die Gerinnung sowohl in Bezug auf das Ende, als auf den Anfang hinausgeschoben. Bei einem Blutgehalte von 0,05 und 0,06 zeigen sich gar keine Coagula. — In Bezug auf den Einfluſs von Kochsalzlösung wurde beobachtet, daſs die Gerinnung nach Zusätzen von schwachen Kochsalzlösungen früher beendet ist; bei wachsendem Salzgehalte bewirken dieselben Zusatzvolumina zunehmende Verlangsamung, bis endlich die Gerinnung gänzlich verhindert wird (bei $^1/_2$ und ganz gesättigter Salzlösung). — Bei kurz dauerndem Athemanhalten wird die Gerinnung des Blutes beschleunigt, bei länger dauerndem Athemanhalten verlangsamt; es scheint demnach, daſs kleinere Mengen von Kohlensäure Beschleunigung, gröſsere Verlangsamung der Gerinnung bewirken. — Bei gesteigerter Athemfrequenz wird die Gerinnung etwas verzögert. — Durch vorübergehende Hemmung der Circulation wird eine Verfrühung sowohl der Anfänge als der Endpunkte der Gerinnung bewirkt. — Bezüglich des Einflusses der Temperatur wurde ermittelt, daſs die Gerinnung durchwegs um so rascher erfolgt, je höher die Temperatur ist, unter der sie verläuft.

Landerer (1) hat gefunden, daſs die *Gerinnung des Blutes* sehr verzögert wird, wenn man dasselbe mit einer 0,6 procentigen Kochsalzlösung verdünnt, die bei 0° mit Kohlensäure gesättigt ist; eine Mischung von 1 Vol. Blut mit 4 Vol. einer mit Kohlensäure gesättigten Kochsalzlösung eignet sich, wie Versuche an Hunden gezeigt haben, sehr gut für *Transfusionen*.

A. E. Burckhardt (2) hat nachgewiesen, daſs in dem

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 427. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 322.

Blutserum hungernder Thiere das Serumalbumin abnimmt, während die Menge des *Paraglobulins* zunimmt. Zur Abscheidung des Paraglobulins bediente Er sich der Dialyse, weil Er das Verfahren von Hammarsten, das Paraglobulin mit schwefels. Magnesia zu fällen, für nicht richtig hält; der durch dieses Salz abgeschiedene Niederschlag enthält nämlich aufser Paraglobulin noch einen Eiweifskörper, der die Eigenschaften der Albumine zeigt.

C. Binz (1) hat das *Verhalten des Ozons zum Blute* untersucht und folgendes ermittelt : 1. Mäfsige, aber bereits nicht mehr athembare Mengen Ozon, ohne Unterbrechung in etwa $^1/_2$ Liter Blut eingeleitet, sind mindestens eine Stunde lang ohne optisch erkennbaren Einflufs auf die rothen Körperchen. Nur wenn die Menge des Blutes eine sehr geringe, oder die Dauer der Ozoneinwirkung eine ausgedehntere ist, verändern sich allmählich Gestalt und Farbstoff der Blutkörperchen. 2. Beim Hindurchgehen ozonisirter Luft durch Blut können merkbare Spuren unversehrt bleiben. — Zur *Bestimmung* des Ozons bedient sich Binz einer neuen Methode. Er schüttelt ein gemessenes Volumen ozonhaltiger Luft mit reinem Quecksilber; das letztere überzieht sich auf Kosten sämmtlichen Ozons sogleich mit einem Häutchen von Oxydul, welches mit verdünnter Essigsäure aufgenommen, mit Salzsäure und Salpetersäure in Sublimat, danach mit Schwefelwasserstoff in Quecksilbersulfid übergeführt und als solches gewogen wird. Daraus ist leicht das Gewicht des zur Oxydation disponibel gewesenen Sauerstoffes zu berechnen.

L. Wooldridge (2) hat Folgendes über die *Blutkörperchen* ermittelt : 1. Das *Stroma* der Blutscheibe bleibt nach Auflösung des Hämoglobins der rothen Blutkörperchen zurück, es enthält Cholesterin, Lecithin, Paraglobulin und eine Verbindung eines Eiweifskörpers mit einer nucleïnartigen Substanz. 2. *Die quantitative Bestimmung der farblosen Blutkörperchen* gelingt durch Auffangen frischen Blutes im gleichen Volum halbgesät-

(1) Med. Centr. 20, 721; Chem. Centr. 1882, 810. — (2) Ber. 1882, 285.

tigter Bittersalzlösung, Auflösen des Hämoglobins durch Aether und Wägen der durch Centrifugiren und Waschen mit ätherhaltigem Wasser isolirten farblosen Körperchen. 100 ccm Hundeblut gaben 0,39 bis 0,83 g Leucocyten, defibrinirtes Blut nur 0,11 bis 0,45 g; eine Bestätigung, daſs dieselben Material zur Fibrinbildung liefern. Pepton, Hunden ins Blut gespritzt, verschwindet schnell aus dem Plasma, solches Peptonblut enthielt ein gröſseres Gewicht farbloser Zellen; es wird dadurch Fano's Vermuthung bestätigt, daſs die Leucocyten eingespritztes Pepton aufnehmen. 3. *Umformung farbloser Zellen in Faserstoff.* Die durch Auskneten von Lymphdrüsen mit 0,5 procentiger Kochsalzlösung gewonnenen und durch Centrifugiren gereinigten Lymphzellen geben ein Gerinnsel auf Zusatz von Salz, von Wasser, sowie auch von Peptonblut, nicht von normalem Blutserum. Das erhaltene Fibrin quillt nicht in 0,2 procentiger Salzsäure, wie das gewöhnliche. Zum Producte dieser Gerinnung scheint das Plasma kein Material zu liefern. Einspritzung von Lymphzellen in das circulirende Blut verursacht keine Fibrinbildung.

G. Valentin (1) hat die Ergebnisse von sorgfältigen Messungen, betreffend den Ort und die Breite der *Absorptionsbänder des Blutes*, mitgetheilt.

A. Béchamp (2) hat beobachtet, daſs *Hämoglobin* und *Hämatosin* durch *Wasserstoffhyperoxyd* unter Sauerstoffentwickelung entfärbt und zersetzt werden.

J. Otto (3) hat aus dem *Schweineblut* krystallisirtes *Oxyhämoglobin* dargestellt, welches in seiner chemischen Zusammensetzung, sowie in seinem physikalischen Verhalten dem Blutfarbstoffe aus dem Hundeblut sehr ähnlich ist.

G. Hüfner und J. Otto (4) haben aus Schweineblut das *Methämoglobin* krystallisirt erhalten; dasselbe enthält zufolge der Elementaranalyse : 53,99 Proc. Kohlenstoff, 7,13 Proc. Wasser-

(1) Zeitschr. Biol. **18**, 173; Ber. 1882, 92. — (2) Compt. rend. **94**, 1720. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 57. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 65.

stoff, 16,19 Proc. Stickstoff, 0,66 Proc. Schwefel, 0,449 Proc. Eisen und 21,58 Proc. Sauerstoff. Die Löslichkeit des Methämoglobins und seine Färbekraft sind geringer, als die des zugehörigen Oxyhämoglobins. Der Sauerstoff ist im Methämoglobin nicht so locker gebunden, wie im Oxyhämoglobin, derselbe läfst sich daraus nicht durch Auspumpen gewinnen und nicht durch Kohlenoxyd verdrängen; reines Stickoxyd färbt die braune Lösung sofort prächtig roth und das Spectrum ist nun übereinstimmend mit dem einer alkalischen Lösung des Methämoglobins. Bei der Fäulnifs geht Methämoglobin in *Hämoglobin* über. Das Methämoglobin ist demnach kein Gemenge, sondern ein Individuum, in seiner Zusammensetzung dem *Oxyhämoglobin* sehr nahe verwandt und vielleicht nur durch eine festere Bindungsweise des ihm anhängenden Sauerstoffs von jenem verschieden.

F. Hoppe-Seyler (1) widerlegte die Einwendungen von Jäderholm (2) gegen Seine (3) Beweisführung dafür, dafs das *Methämoglobin* eine Verbindung von Eiweifsstoff mit Hämatin und nicht eine höhere Oxydationsstufe des arteriellen Blutfarbstoffes sei. Er zeigte namentlich, dafs Jäderholm Seinen Versuchen eine ganz andere Deutung gegeben, als ihnen gebührt. Hoppe-Seyler giebt zwei neue Versuchsanordnungen an, durch welche die Ueberführung des Methämoglobins mit Hülfe von verdünntem Schwefelammonium unter Ausschlufs der atmosphärischen Luft leicht gelingt. — Derselbe begründete ferner, warum Er Bedenken getragen habe, das Methämoglobin als einen wohlcharakterisirten chemischen Körper anzusehen und erörtert schliefslich noch die Entstehung des Methämoglobins, welche stets durch eine Oxydation und nie durch eine Spaltung erfolgt; die Entstehung des Methämoglobins aus dem Hämoglobin kann der Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs zu Ferricyanwasserstoff verglichen werden. Jäderholm wird noch darauf aufmerksam gemacht, dafs man bei entschei-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 166. — (2) JB. f. 1880, 1098. — (3) JB. f. 1878, 998.

denden Reactionen mit den Blutfarbstoffen und ihren Zersetzungsproducten den atmosphärischen Sauerstoff gut ausschließsen müsse, wenn man vor Täuschungen geschützt sein wolle.

L. Saarbach (1) hat das Verhalten des *Methämoglobins* sowie dessen Bildung studirt und tritt gegen die Ansichten Hoppe-Seyler's (oben) über diesen Körper auf. Er beweist durch geeignete Versuche, dafs bei der Reduction des Methämoglobins direct Oxyhämoglobin gebildet wird und hält somit die Auffassung des Methämoglobins als *„Peroxyhämoglobin“* für gerechtfertigt. Durch die Einwirkung passend verdünnter Lösung von chlors. Kali auf Hämoglobinlösung entsteht zuerst Oxyhämoglobin und dann Methämoglobin.

G. Hüfner (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die *Galle* fortgesetzt. Er findet, dafs weder die Anwesenheit einer verhältnifsmäfsig gröfseren Menge taurochols. Salzes noch eine geringere Concentration der anderen Salzlösung das Mifslingen der Ausscheidung krystallisirter *Glycocholsäure* nach Zusatz von Aether und Salzsäure zu frischer Galle verhindern; im Gegentheile wird es mehr und mehr wahrscheinlich, dafs die Ursache in der Anwesenheit anderer oder wenigstens eines anderen Stoffes zu suchen ist. Das auffallende Zurücktreten der *Taurocholsäure* in der leicht krystallisirenden Galle giebt vielleicht einen Fingerzeig. Es könnte das Ausbleiben der Reaction mit dem Auftreten von Substanzen zusammenhängen, die nach einer reichlicheren Fütterung schwefelhaltiger Nahrung in die Galle gelangen, und vielleicht haben jene Thiere, deren Galle die Krystallisation alsbald reichlich zeigt, eine eiweifsärmere Nahrung erhalten.

E. Stadelmann (4) hat Versuche am Thiere über die *Gallenfarbstoffbildung* angestellt; Er injicirte Hämoglobinlösung und analysirte die darauf secernirte Galle. Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs die Injection gröfserer Quantitäten von Hämo-

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **28**, 382. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 97. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 1100. — (4) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 337.

globinlösungen in die Blutbahn eines Thieres nicht unerhebliche Vermehrung des Gallenfarbstoffes hervorruft. Diese Zunahme des Gallenfarbstoffes kann aber nicht, wie Tarchanoff es thut, in der Weise erklärt werden, daſs in der Blutbahn eine Umwandlung von Hämoglobin in Bilirubin stattfindet, vielmehr spricht alles dafür, daſs die Leber sich erst aus dem zugeführten Hämoglobin das Bilirubin bilden muſs.

P. T. Clève (1) hat die *Choloïdansäure* Redtenbacher's einer neuerlichen Untersuchung unterzogen, aus der hervorgeht, daſs der Säure die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ zukommt, daſs sie nicht, wie Latschinoff (2) annimmt, isomer mit der Camphersäure ist und daſs sie nicht als das Hydrat der *Cholansäure* betrachtet werden kann. Die Cholansäure giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Säure, welche nach der Formel $C_{16}H_{24}O_7$ zusammengesetzt ist, schwerer löslich ist als die Choloïdansäure und von Clève *Pseudocholoïdansäure* genannt wird. Die *Biliansäure* verhält sich gegen Salpetersäure anders als die Cholansäure, ihr hauptsächliches Oxydationsproduct bei der Einwirkung von Salpetersäure ist *Cholesterinsäure*.

P. Latschinoff (3) hat beobachtet, daſs bei der Oxydation der Cholsäure neben der von Tappeiner (4) zuerst beschriebenen *Cholansäure* eine dieser isomere Verbindung, die *Isocholansäure* entsteht; die Abweichungen von Tappeiner's und Latschinoff's Beobachtungen dürften ihren Grund darin haben, daſs der Erstere mit einem Gemenge dieser beiden Verbindungen arbeitete. Die wichtigsten Unterschiede zwischen der Isocholansäure und Cholansäure sind folgende : Isocholans. Baryum ist in heiſsem und kaltem Wasser schwer löslich, cholans. Baryum ist in kaltem Wasser leicht löslich. Eine Lösung von isocholans. Baryum giebt bei anhaltendem Behandeln mit Kohlensäure eine kaum merkliche Trübung, während cholans. Baryum unter diesen Bedingungen einen reichlichen Niederschlag des sauren Salzes liefert. Die Isocholansäure bildet

(1) Bull. soc. chim. [2] 38, 131. — (2) Vgl. JB. f. 1879, 966. — (3) Ber. 1882, 713. — (4) JB. f. 1878, 1005.

ein gut charakterisirtes, krystallisirendes saures Kaliumsalz, Cholansäure liefert ein solches Salz nicht. Die Isocholansäure bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 239° schmelzen, Cholansäure schmilzt bei 285°. Die Löslichkeit der beiden Säuren in Wasser, Aether und Alkohol ist verschieden. Das spec. Drehungsvermögen für Isocholansäure ist $(\alpha_D) = 73,3$, für die Cholansäure $(\alpha_D) = 53°$ nach Tappeiner, dagegen 88° nach Kutscheroff (1). Die Cholansäure wird beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht oxydirt, sondern fixirt nur die Elemente des Wassers, um reinauf in *Cholecamphersäure* (2) überzugehen. Unter gleichen Umständen wird die Isocholansäure unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe oxydirt zu einer von der Cholecamphersäure absolut verschiedenen Säure.

Schmidt-Mühlheim (3) hat Untersuchungen über die *Eiweifskörper der Kuhmilch* angestellt, deren Ergebnisse Er in folgende Sätze zusammenfafst : 1. In der Milch sind regelmäfsig drei eiweifsartige Körper aufzufinden, nämlich Caseïn, Albumin, Pepton. 2. Der Caseïngehalt betrug in frischer Milch durchschnittlich 2,43 Proc. und schwankte zwischen 2,21 und 2,64 Proc., der Albumingehalt durchschnittlich 0,38 Proc., schwankte zwischen 0,29 und 0,44 Proc., der Peptongehalt lag zwischen 0,08 und 0,19 Proc. 3. In Folge eines Digerirens der Milch bei Körpertemperatur erleidet das Caseïn merkliche Einbufse, während das Pepton gleichzeitig zunimmt; bei gewöhnlicher Zimmerwärme findet dieselbe Veränderung, jedoch weit langsamer statt, der Umfang dieser Veränderungen zeigt sich der Dauer des Digerirens proportional. 4. Der Peptongehalt kann so anwachsen, dafs er dem Albumingehalt gleickommt. 5. Das *Pepton* geht durch einen fermentativen Umwandlungsprocefs aus dem *Caseïn* hervor und scheint nicht das einzige Product desselben zu sein, wenigstens zeigte sich die Peptonzunahme stets merklich geringer als die Caseïnabnahme. 6. Das Ferment wird durch Siedehitze zerstört, büfst aber durch angemessenen Zusatz von Salicyl- und Carbolsäure seine Wirksamkeit nicht

(1) Vgl. JB. f. 1881, 1048. — (2) JB. f. 1879, 967. — (3) Pflüger's Arch. Physiol. **28**, 287.

ein und erinnert in diesem Verhalten an die eiweifsverdauenden Fermente. Ein Nachweis, dafs es mit Pepsin identisch sei, wollte nicht gelingen. 7. Während das fertige Drüsensecret keineswegs einen gleichbleibenden Caseïn- und Peptongehalt besitzt, die hierfür gefundenen Werthe vielmehr von der mehr oder weniger frischen Beschaffenheit der Milch abhängig sind, zeigt sich der Albumingehalt weit constanter. Er erleidet durch Digeriren bei Körperwärme keine erkennbare Einbufse und beim Stehenlassen der Milch bis zum Eintritt der Gerinnung ist die Abnahme auch nur eine geringe. 8. Der Nachweis, dafs die Milch durch längeres Stehen eine grofse Einbufse an Caseïn erleiden kann, dürfte für die milchwirthschaftliche Technik von hoher Bedeutung sein und es dürfte als rationell erscheinen, die Milch in einem möglichst frischen Zustande zu verkäsen. Bei Anfertigung von Mager*käse* dürfte dasjenige Aufrahmungsverfahren das beste sein, welches unter sonst gleichen Umständen die geringste Zersetzung des Caseïns im Gefolge hat.

J. Uffelmann (1) hat Studien über die *Verdauung der Kuhmilch und über die Mittel, ihre Verdaulichkeit zu erhöhen*, veröffentlicht; dieselben behandeln das Verhalten der Kuhmilch gegen verdünnte Salzsäure, verdünnte Milchsäure und künstlichen Magensaft, die Ausnutzung der Kuhmilch im Verdauungstractus, das Verhalten der Milch beim Kochen, die chemische Zusammensetzung der Kochhaut, die Verdaulichkeit der gekochten Milch, die Zusammensetzung der Buttermilch und deren Verhalten gegen Säuren und Magensaft, endlich die Methoden, die Verdaulichkeit der Kuhmilch zu erhöhen.

Schmidt-Mühlheim (2) hat eine Angabe von Kemmerich, dafs beim Digeriren der Milch bei Körperwärme eine *Caseïn*bildung aus dem *Albumin* stattfinde, experimentell geprüft und schliefst aus den Ergebnissen Seiner Versuche, dafs unter den angegebenen Bedingungen nicht eine Bildung, sondern eine Zersetzung des Caseïns erfolgt, dafs also auf dem von Kem-

(1) Pflüger's Arch. Physiol. **29**, 339. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. **28**, 243.

merich betretenen Wege ein Beweis für die Abstammung des Caseïns von Albumin nicht zu erbringen ist. Die entgegenstehenden Angaben Kemmerich's führt er auf die Benutzung einer ungenügenden Untersuchungsmethode zurück.

C. Arnold (1) fand in der *Milch* einer Kuh, welche seit einiger Zeit einen lang anhaltenden, eigenthümlich widerlichen, schwach kratzenden Geschmack zeigte, 0,8 Proc. *freie Fettsäuren*. Dieselbe Milch reagirte amphoter und zeigte im übrigen normale Zusammensetzung.

A. Schmidt-Mühlheim (2) hat Untersuchungen über *fadenziehende Milch* angestellt. Die fadenziehende Milch besitzt ausgesprochene Infectionsfähigkeit, was auf den Bestand eines Gährungsvorganges hinweist; sie enthält immer Mikroorganismen, welche man als das Ferment der schleimigen Gährung betrachten kann, dieselben sind kleine, runde, stark lichtbrechende Gebilde von circa 0,001 mm Durchmesser. Das Gährungsmaterial in der Milch für die fadenziehende Veränderung ist der Milchzucker, aber auch Lösungen von Rohrzucker, Traubenzucker und Mannit erleiden durch das angeführte Ferment dieselbe Veränderung. Bei dieser Gährung entsteht eine Substanz, welche dem Pflanzenschleim nahe steht, ferner Milchsäure und Buttersäure, dagegen wurden Kohlensäure und Mannit unter den Gährungsproducten nicht angetroffen. Schmidt ist der Meinung, dafs *schleimige Gährung* und *Mannitgährung* zwei verschiedene, durch verschiedene Fermente eingeleitete Processe sind. Wird volle Milch mit fadenziehender Milch geimpft, so tritt schon nach 18 Stunden bei Zimmertemperatur die fadenziehende Beschaffenheit auf, nach 48 Stunden ist die Masse ganz dickschleimig und sauer. Molke, so wie Lösungen von *Milchzucker*, *Rohrzucker*, *Traubenzucker* und *Mannit* verhalten sich ähnlich. — Die Menge des Impfmaterials ist ohne wesentlichen Einflufs auf den Verlauf der Gährung; Lösungen von 1 bis 5 Proc. Zuckergehalt verfallen

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 291. — (2) Landw. Vers.-Stat. **28**, 91; Pflüger's Arch. Physiol. **27**, 490.

gleich schnell der Gährung; bei 30 bis 40° findet die Gährung am besten statt. Phosphors. Kali, schwefels. Kali und schwefels. Magnesia sind ebenso, wie eine Spur Eiweifs oder Pepton, als Nährmaterial für das Ferment unbedingt erforderlich. Geringe Mengen von Borsäure, sowie Carbolsäure hemmen die Gährung, gröfsere Mengen dieser Reagentien vernichten das Ferment. — Man weifs nicht, ob das Ferment mit der Milch das Euter verläfst oder ob es erst von aufsen in dieselbe gelangt. Durch Erwärmen der Milch auf 65° würde man im ersten Falle, durch Behandeln der Geräthe und des Aufrahmungsraumes mit möglichst heifsem Wasser im zweiten Falle dem Verderben der Milch steuern können.

E. Meifsl (1) fand in einer durch Erwärmen *conservirten Milch*, nachdem dieselbe sehr lange Zeit in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt war und nachdem wesentliche Veränderungen eingetreten waren, folgende Bestandtheile : Fett, das etwas ranzig und gebleicht sonst aber unverändert war, Milchzucker unverändert 4 bis 5 Proc., einen Körper, der sich wie frisch gefälltes Caseïn verhielt, in der Menge von 0,5 Proc., 0,6 bis 0,8 Proc. von einer Substanz, die in ihrem Verhalten zwischen Eiweifs und Pepton steht, sehr geringe Mengen von Leucin, Tyrosin und Ammoniak, endlich Spuren von Substanzen, die als Asparaginsäure und Glutaminsäure angesprochen werden. Da in der veränderten Milch organisirte Fermente nicht vorhanden waren, so erklärt sich Meifsl die eingetretenen Veränderungen als eine Folge des langdauernden gegenseitigen Aufeinanderwirkens der einzelnen Milchbestandtheile. — O. Loew (2) hält die Ansicht Meifsl's über die Ursache dieser Milchveränderung für nicht richtig und meint vielmehr, dafs dieselbe durch Spaltpilze bedingt sei, welche durch die hohe Temperatur geschwächt, aber nicht getödtet wurden. Milch, die länger auf 120° erhitzt war, kann jahrelang unverändert aufbewahrt werden. In einer während 40 Minuten auf 101° erhitzten und dann acht Jahre aufbewahrten Milch fand Loew

(1) Ber. 1882, 1259. — (2) Daselbst 1882, 1482.

keinen Milchzucker, dafür Lactose und Glucose, kein Eiweifs, sondern Pepton, Leucin, Tyrosin, Ammoniak und ein *Anhydrid des Tyrosins*.

C. Krauch (1) hat *Ammenmilch* untersucht; die Ergebnisse der Analyse sind in der folgenden Tabelle mit den Mittelzahlen für Frauenmilch zusammengestellt. I. Mittlere Frauenmilch, II. Milch der Amme A, III. und IV. zwei Proben innerhalb einer Woche von einer zweiten Amme B. :

	I.	II.	III.	IV.	
Fett . . .	3,90	6,22	2,25	1,98	Proc.
Eiweifsstoffe . .	2,48	1,38	0,72	0,75	"
Milchzucker . .	6,04	7,29	7,31	7,04	"
Asche . . .	0,49	0,24	0,16	0,18	"
Wasser . . .	87,09	84,87	89,56	90,05	"

Die analysirte Ammenmilch, welche von gesunden und mit vorzüglicher Kost genährten Ammen herrührt, ist als einziges Nahrungsmittel des Kindes ungenügend. Es empfiehlt sich demnach dringend, von Zeit zu Zeit die Beschaffenheit der Ammenmilch durch die chemische Analyse prüfen zu lassen.

Madeleine Brès (2) untersuchte die *Milch* von zwei *Galibis-Frauen*; die eine (I.) säugte ein drei Monate altes Kind, die zweite (II.) ein Kind von zwei Jahren. 1 kg Milch ergab :

	I.	II.	
Butter	34,70	51,96	g
Caseïn und andere Eiweifsstoffe .	9,54	13,12	"
Milchzucker	74,78	77,70	"
Asche	1,93	1,62	"
Abdampfrückstand	120,08	144,80	"
Spec. Gewicht bei 20°	1029,4	1027,85	"

H. Blendermann (3) hat Untersuchungen über die *Bildung und Zersetzung des Tyrosins im Organismus* vorgenommen. Bei Phosphorvergiftung wurde im *Harne* der betreffenden Menschen viel Tyrosin und eine beträchtliche Menge von Oxysäuren gefunden. Der Harn von mit Phosphor vergifteten

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 101. — (2) Compt. rend. **95**, 567. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 234.

Hunden ergab keine Zunahme der Phenole, dagegen eine erhebliche Zunahme der Oxysäuren, Tyrosin enthielt er nicht. — Es wurden Fütterungsversuche mit Tyrosin am Hunde, am Menschen und Kaninchen angestellt; folgende Körper wurden dabei als Umwandlungsproducte des Tyrosins im Harn aufgefunden : Phenole in gröfseren Mengen (Mensch, Kaninchen), normale Oxysäuren in gröfseren Mengen (Hund, Kaninchen), *Tyrosinhydantoïn* (Kaninchen), *Oxyhydroparacumarsäure* (Kaninchen). — Aufser den Phenolen und Oxysäuren kommen im normalen Harne noch Substanzen vor, die beim Erwärmen mit Millon's Reagens Rothfärbung geben, man kann daher den Harn nicht direct mit diesem Reagens auf Tyrosin prüfen, sondern mufs dasselbe vorher nach dem Frerichs-Städeler-schen Verfahren (1) abscheiden; diefs gelingt aber nicht mehr, wenn der Harn auf 800 ccm nur 0,1 g Tyrosin enthält. — In einer grofsen Anzahl von pathologischen Harnen wurde vergebens nach Tyrosin gesucht, es sind daher die Angaben von Anderson (2), dafs bei den verschiedensten Krankheiten erhebliche Mengen von Tyrosin im Harne auftreten, mit Mifstrauen aufzunehmen.

C. Schotten (3) untersuchte das *Verhalten des Tyrosins und der aromatischen Oxysäuren im Organismus*. Von der dem Organismus zugeführten *Hydroparacumarsäure* (4) wurden 13,7 Proc. unverändert und 13,2 Proc. unter gleichzeitiger Paarung mit Glycocoll zu Paraoxybenzoësäure oxydirt, im Harne ausgeschieden. Von *p-Oxyphenylessigsäure* wurden 78,66 Proc. unverändert im Harn ausgeschieden. Von *p-Oxybenzoësäure* erschienen 35,32 Proc. unverändert und 16,34 Proc. als *Paraoxybenzursäure*. Eine Untersuchung des normalen Harnes auf Paraoxybenzursäure ergab ein negatives Resultat. — Daraus ergiebt sich nun, dafs alle vom Tyrosin derivirenden Oxysäuren eine weit gröfsere Beständigkeit im Organismus zeigen, als dieses selbst, es ist also die Amidogruppe für das Schicksal des Tyrosins im Organismus entscheidend; auch die freie Phenol-

(1) 1850; in den JB. nicht übergegangen. — (2) Brit. med. journ. 1880, 881. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 23. — (4) Vgl. JB. f. 1880, 1109.

hydroxylgruppe ist dafür entscheidend, wie durch einen Versuch gezeigt wird, bei dem ein Kaninchen, dem tyrosinschwefels. Kalium einverleibt war, 13 Proc. des Tyrosins im Harn erschienen; Phenole und Oxysäuren waren im Harn vermehrt.

E. Baumann (1) giebt, nachdem Seine (2) Versuche über das Vorkommen von *Phenolen und aromatischen Oxysäuren im Harn* und die Entstehung dieser Substanzen im Thierkörper zu einem gewissen Abschlusse gelangt sind, eine Zusammenstellung der Methoden zur Gewinnung und Trennung der einzelnen Stoffe aus dem Harn. Es werden abgehandelt : 1. die mit Wasserdämpfen flüchtigen Phenole : Phenol, p-Kresol und o-Kresol, 2. Brenzcatechin und Hydrochinon, 3. die Oxysäuren : Paraoxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure, ferner Oxymandelsäure und Gallussäure.

W. Müller (3) untersuchte das *Verhalten des menschlichen Harnes gegen Kupferoxyd und Alkali* und schlägt, um die Beeinträchtigung der Trommer'schen *Probe* möglichst zu verringern, vor, dieselbe in folgender Modification anzustellen : 5 ccm Harn werden mit 2 bis 3 ccm Normal-Kalilauge unter successivem Zusatz von 1 bis 3 ccm 2,5 procentiger Kupfersulfatlösung $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden erwärmt, oder der mit wechselnden Mengen Kupfersulfatlösung versetzte Harn wird für sich, die Kalilauge auch für sich erhitzt, die Flüssigkeiten werden nach 20 bis 25 Secunden gemischt und bleiben dann ruhig stehen. Erfolgt danach keine Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist *Zucker* sicher in geringerer Menge als 0,025 Proc. vorhanden resp. abwesend, doch darf man, wenn nur geringe Ausscheidung erfolgt, nicht unbedingt auf die Anwesenheit von Zucker schließen, da viele derartige Harne noch dieselbe Reaction zeigen, nachdem sie mit Hefe behandelt worden sind.

H. Schwanert (4) hatte Gelegenheit, einen ungefähr 100 Jahre alten Harn, der sich in einem Sarge neben einem menschlichen Skelette fand, zu untersuchen; derselbe war braun

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 183. — (2) Vgl. namentlich JB. f. 1879, 975. 976 f. und JB. f. 1880, 1109. — (3) Ber. 1882, 533. — (4) Ber. 1882, 37.

gefärbt, roch ammoniakalisch, reagirte alkalisch, enthielt Phosphate, Chloride, Ammoniumcarbonat, aber keinen Harnstoff. Das Sediment bestand aus kohlens. Kalk, harns. Ammon und einigen grofsen Krystallen von Ammoniummagnesiumphosphat.

G. Salomon (1) hat im *Harne* neben *Xanthin* und *Hypoxanthin* noch einen dritten Xanthinkörper aufgefunden, den Er *Paraxanthin* nennt. Dieses krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 270°, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak, sowie in verdünnten Säuren. Silbernitrat fällt sowohl in salpetersaurer wie in ammoniakalischer Lösung, ferner fällen Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Kupferacetat, Bleiessig und Ammoniak. Die gewöhnliche Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge giebt das Paraxanthin nicht gut, wohl aber erhält man beim Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure und darauffolgender Einwirkung von Ammoniak eine schön rosenrothe Färbung.

H. J. Vetlesen (2) hat beobachtet, dafs bei *innerem Gebrauche von Terpentin eine reducirende Substanz im Harne* auftritt, welche eine gährungsfähige Zuckerart ist, deren Natur jedoch noch näher ermittelt werden mufs. Bei fortgesetztem Gebrauche von Terpentin nimmt die Menge dieser reducirenden Substanz im Harne ab, so dafs es scheint, der Organismus accomodire sich dem Terpentin gegenüber in dieser Beziehung nach und nach.

F. Selmi (3) hat im *Harne eines mit Arsenik chronisch vergifteten Hundes* folgendes betrachtet : 1. In der zweiten Periode eine flüchtige Arsinverbindung. 2. In der dritten Periode eine neue, flüchtige, arsenfreie, giftige Base. 3. In der vierten Periode eine andere flüchtige, nicht giftige Base. 4. Während aller vier Perioden eine flüchtige, neutrale, phosphorhaltige Verbindung.

(1) Ber. 1882, 94; Du Bois-Reymonds Arch. 1882, 426. — (2) Pflüger's Arch. Physiol. 28, 478. — (3) Gazz. chim. ital. 12, 558.

Ter-Grigoriantz (1) hat einen Fall von *Hemialbumosurie* beobachtet, bei dem sich allmählich *Peptonurie* einstellte; die im Harne vorhandene Hemialbumose hatte sich, nachdem der Harn drei Tage sich selbst überlassen war, in Pepton umgewandelt.

P. Plósz (2) theilt mit, daſs L. v. Udránszky in dem Harne eines Kranken, der an Cystopyelitis mit chronischer parenchymatöser Nephritis litt, sowie im Harne eines an chronischer Peritonitis Leidenden einen *neuen, krystallinischen, farbigen Harnbestandtheil* gefunden habe. Dieser Farbstoff schied sich nach vorausgegangener Oxydation an der Luft aus dem Harne in violettrothen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und rhombischen Blättchen ab; er löst sich in Aether und Chloroform, die Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen, den einen zwischen D und E, näher an D, den zweiten zwischen b und F, näher an F. — Der neue Farbstoff ist bestimmt verschieden vom Indigo, von Heller's *Uroerythrin,* von Baumstark's *Urorubrohämatin* (3) und von Neusser's rothem Farbstoff.

M. Nencki und N. Sieber (4) haben einen neuen *Harnfarbstoff* entdeckt, den Sie *Uroroseïn* nennen. Sie fanden denselben bisweilen im Harn bei Diabetes, Chlorose, Osteomalacie, Nephritis, Typhus abdominalis, Carcinoma ösophagi, Ulcus ventriculi und Perityphlitis; im Harne Gesunder wurde er nicht gefunden. Der Nachweis des Uroroseïns geschieht in folgender Weise : 50 bis 100 ccm Harn werden in der Kälte mit 5 bis 10 ccm 25procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure gemengt; ist Uroroseïn vorhanden, so wird der Harn röthlich bis schön rosa, schüttelt man nun mit Amylalkohol, so nimmt letzterer den Farbstoff auf, färbt sich roth und zeigt dann im grünen Theil des Spectrums zwischen den Linien D und E näher an D einen charakteristischen Absorptionsstreifen. — Nur beim Ansäuern mit Mineralsäuren tritt der Farbstoff auf, er dürfte also in Form einer Aetherschwefelsäure ausgeschieden werden.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 537. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 504. — (3) JB. f. 1874, 938. — (4) J. pr. Chem. [2] **26**, 333.

Aethyläther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen den Farbstoff nicht, Essigäther löst nur schwierig. Ammoniak, ätzende und kohlens. Alkalien entfärben seine Lösung, Säurezusatz stellt die Farbe wieder her, Zinkstaub entfärbt, bei Luftzutritt stellt sich die Farbe auch wieder her. Das Uroroseïn ist sehr unbeständig, es ist von den bekannten Harnfarbstoffen verschieden, ähnelt dem Fuchsin, ist aber mit demselben keineswegs identisch. — Das Uroroseïn ist möglicherweise ein Zersetzungsproduct des Eiweifses, welches im Darmcanal durch eine nicht besonders häufige Spaltpilzart gebildet wird.

R. v. Jaksch (1) hat die *Ausscheidung von Aceton im Harn* studirt. Er ist der Ansicht, dafs das Aceton als ein constantes und normales Product des Stoffwechsels anzusehen ist, welches unter gewissen pathologischen Verhältnissen vom Organismus in gröfserer Menge gebildet und ausgeschieden wird; demgemäfs ist eine *physiologische* und eine *pathologische Acetonurie* zu unterscheiden, die letztere, bei der gröfsere Mengen von Aceton ausgeschieden werden, als bei der ersteren, existirt ausnahmslos bei hohem continuirlichen Fieber *(febrile Acetonurie)*. Die Menge des Acetons im Harn geht der Fieberhöhe annähernd parallel, die Art der fieberhaften Krankheit, sowie Complicationen sind ohne Einflufs. Bei fieberlosen Affectionen ist die Acetonausscheidung nicht gesteigert, doch giebt es hier Ausnahmen, wie bei Carcinom, Lyssa, Acetonämie und bei gewissen Fällen von Diabetes mellitus. In manchen seltenen Fällen von Diabetes liefert der Harn viel Aceton, welches von Acetessigsäure abstammt. Aceton und Acetessigsäure kommen nebeneinander auch im Harn bei anderen Krankheiten, wie Masern, Scharlach, Pneumonie vor. Beide Erscheinungen mögen wohl zusammenhängen, aber gesteigerte Acetonurie und Auftreten von Acetessigsäure sind nicht identisch. Zur quantitativen Bestimmung des Acetons, sowie zu dessen Abscheidung aus Harn giebt v. Jaksch Methoden an, die im Originale nachzusehen sind.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 541.

Derselbe (1) bestätigt die Ansicht von Tollens (2), daſs die in manchen *Harnen* vorkommende Substanz, welche die Rothfärbung derselben mit Eisenchlorid bedingt, *Acetessigsäure* ist.

H. Tappeiner (3) hat *vergleichende Untersuchungen der Darmgase* am Hunde, an der Gans, am Schwein, am Kaninchen und am saugenden Lamm vorgenommen. Die Erfahrungen, welche bezüglich des Auftretens und der Bildungsweise des Sumpfgases durch diese und frühere Untersuchungen gewonnen sind, lassen sich in drei Sätzen zusammenfassen : 1. *Sumpfgas* entsteht im Darme der Pflanzenfresser und der Omnivoren, nicht aber im Darme der Fleischfresser. 2. Es entsteht bei den Herbi- und Omnivoren im allgemeinen bei jeder Art von Nahrung, ausgenommen bei Milchkost. 3. Es entsteht, abgesehen vom Magen, nur im Dickdarme, nie im Dünndarme, mit Ausnahme der Wiederkäuer, bei denen schon im Ileum Sumpfgasgährung beginnt. — Den Grund dafür, daſs sich bei den Carnivoren, sowie bei Milchkost nicht Grubengas bildet und warum dieses erst im Dickdarm und nicht schon im Dünndarm entsteht, erklärt Tappeiner damit, daſs die Herbi- und Omnivoren einen längeren Darmkanal haben und daſs die von dem sauren Mageninhalt geschwächten Spaltpilze, welche die Grubengasgährung bewirken, eine gewisse Zeit des Aufenthaltes in neutraler oder schwach alkalischer Umgebung bedürfen, um sich zu erholen. — Die bei Milchkost in allen Theilen des Darmes deutlich nachweisbare saure Reaction hindert demnach die Sumpfgasgährung im Darme überhaupt. — Was die Substanzen betrifft, aus denen im Darmkanal das Sumpfgas entsteht, so sind als solche, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, so doch mit groſser Wahrscheinlichkeit das *Eiweiſs* und die *Cellulose* zu bezeichnen.

J. L. W. Thudichum (4) unterwirft die Arbeit von E. Parcus (5) „Ueber einige neue Gehirnstoffe“ einer abfälligen

(1) Ber. 1882, 1496. — (2) JB. f. 1881, 1054. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 432. — (4) J. pr. Chem. [2] **25**, 29. — (5) JB. f. 1881, 1057.

Kritik. Auf diese erfolgt eine Antwort von E. Drechsel (1), unter dessen Leitung Parcus Seine Arbeit ausgeführt hat. Der Antwort Drechsel's folgt noch eine Entgegnung von Thudichum (2).

J. L. W. Thudichum (3) hat einen neuen stickstoffhaltigen, phosphorfreien *Gehirnstoff*, das *Phrenosin* dargestellt. Dasselbe ist ganz weiſs, geschmack- und geruchlos, es wird aus seiner Lösung in Alkohol in weiſsen Rosetten abgesetzt, beim Kochen mit Wasser schwillt es nicht auf, sondern bleibt pulverig. Vitriolöl färbt es gelb, löst es dann zu einer purpurfarbigen Flüssigkeit, aus der sich Flocken abscheiden. Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{41}H_{79}NO_8$. Durch Erhitzen mit Aetzbaryt, sowie mit verdünnter Schwefelsäure unter starkem Druck wird das Phrenosin gespalten; dabei entstehen folgende Producte : *Cerebrose*, ein neuer krystallisirender, rechtsdrehender Zucker von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$; *Sphingosin*, ein neues Alkaloïd von der Zusammensetzung $C_{17}H_{35}NO_2$; *Neurostearinsäure*, eine neue Fettsäure, welche nach der Formel $C_{18}H_{36}O_2$ zusammengesetzt ist; sie schmilzt erst bei 84°, während der Schmelzpunkt der ihr isomeren Stearinsäure bei 69,5 liegt. *Cerebrosische Säure*, $C_6H_{10}(H_2)O_6$, wird durch langes Erhitzen von Cerebrose mit verdünnter Schwefelsäure auf 120°, sowie durch andauerndes Erhitzen von Phrenosin mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhalten. *Psychosin*, $C_{23}H_{45}NO_7$, eine neue Base, entsteht, wenn Phrenosin nur kurz mit zersetzenden Reagentien behandelt wird. — Bei allen Chemolysen des Phrenosins werden noch folgende Producte in kleinen Mengen erhalten : *Hydrat des Phrenosins*, $C_{41}H_{81}NO_9$, *Aesthesin*, $C_{35}H_{69}NO_3$, ein schwach basischer Körper, *Neurostearinsäureäther*, $C_{20}H_{40}O_2$, *Caramel* des *Phrenosins*, $C_{41}H_{71}NO_4$. — Nach den Ergebnissen der Spaltung denkt sich Thudichum das Phrenosin entstanden durch Zusammentritt von je 1 Mol. Sphingosin, Neurostearinsäure und Cerebrose unter Verlust von 2 Mol. Wasser.

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 190. — (2) Daselbst [2] **25**, 521. — (3) J. pr. Chem. [2] **25**, 19.

E. Stadelmann (1) hat weitere (2) Beiträge zur Lehre vom *Icterus* geliefert.

G. Valentin (3) hat Experimente über *Giftwirkung im luftverdünnten Raume* angestellt.

K. Lehmann (4) hat die *Wirkung hoher Sauerstoffdrucke auf thierische Gebilde* untersucht und ist zu dem Resultate gelangt, dafs sich die Compression mit Sauerstoff als eine ziemlich beträchtliche, die mit Stickstoff (bei normalem Sauerstoffdruck) theils als eine geringe, theils als keine Schädlichkeit zeigt. — Die nachtheilige Wirkung des comprimirten Sauerstoffes kann daher nicht der mechanische Effect des Druckes sein.

P. Albertoni (5) hat die *Wirkung des Bromkaliums, Atropins* und *Cinchonidins auf die Erregbarkeit des Grofshirns* untersucht.

E. R. Kobert (6) hat den *Einflufs verschiedener pharmakologischer Agentien auf die Muskelsubstanz* untersucht. Es kamen zur Verwendung: Kupfer, Antimon, Helleboreïn, Veratrin, Arsen, Platin, Quecksilber, Kalium, Ammoniak, Cinchonin, Oleum macidis, Emetin, Cocaïn, Natrium, Zinn und Kreatin.

G. Bertoni und C. Raimondi (7) haben Untersuchungen über die *physiologische Wirkung des Hydroxylamins* ausgeführt und nachgewiesen, dafs dasselbe giftig ist, sei es, dafs man dasselbe intravenös oder subcutan oder vom Magen aus einverleibt. Sie (8) zeigen ferner, dafs nach der Vergiftung mit Hydroxylamin sich *salpetrige Säure im Blute* nachweisen läfst; salpetrige Säure entsteht auch, wenn man frisches Blut aufserhalb des Körpers mit Hydroxylamin zusammenbringt.

Ch. Richet (9) hat die *physilogischen Wirkungen verschiedener Metalle auf das Froschherz* untersucht und deren

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 118. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1065. — (3) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 143. — (4) Pflüger's Arch. Physiol. **27**, 421. — (5) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 248. — (6) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 22. — (7) Gazz. chim. ital. **12**, 199. — (8) Daselbst **12**, 195. — (9) Compt. rend. **94**, 742.

Grenzen der Giftigkeit bestimmt; dieselben sind für 1 Liter Wasser :

Cadmium	2,4	Ammonium	25
Quecksilber	2,9	Lithium	28
Zink	4,2	Kupfer	32
Gold	8,3	Strontium	33
Nickel	9,5	Rubidium	43
Kobalt	9,5	Didym	45
Palladium	13,5	Cer	94
Baryum	15,7	Cäsium	101
Calcium	21	Platin	108
Eisen	22	Magnesium	196
Kalium	25	Natrium, mehr als	140.

Die angeführten Metalle wurden in Form der Chloride angewendet, welche als wässerige Lösungen auf das Froschherz getropft wurden.

J. Blake (1) macht unter Hinweis auf die obigen Untersuchungen von Ch. Richet darauf aufmerksam, daſs Er durch Versuche, welche seit langer Zeit her angestellt sind, den *Zusammenhang zwischen Isomorphismus, Atomgewicht und giftiger Wirkung der Metallsalze* erwiesen habe. Daſs Richet nicht zu diesem Resultate bei Seinen Versuchen gelangte, dürfte darin liegen, daſs er dieselben anders angestellt hat. — Dumas (2) wünscht, daſs die Arbeiten von Rabuteau (3) auf diesem Gebiete durch Blake richtig gewürdigt werden.

Ch. Richet (4) hat die *geringste tödtliche Dosis* der *Chloride der Alkalimetalle* ermittelt. Die Lösungen wurden Meerschweinchen subcutan injicirt. Für 1 kg Thier sind die gefundenen geringsten tödtlichen Dosen :

	Metall	Chlorid
Lithium	0,1	0,6
Natrium	0,85	2,16
Kalium	0,6	1,15
Rubidium	1,5	2,14
Cäsium	1,0	1,2.

(1) Compt. rend. 94, 1055. — (2) Compt. rend. 94, 1057. — (3) JB. f. 1870, 919; f. 1872, 824; f. 1873, 883; f. 1875, 885; f. 1877, 1006. — (4) Compt. rend. 94, 1665.

Es existirt demnach keine Beziehung zwischen den Atomgewichten dieser Metalle und ihrer physiologischen Wirksamkeit.

P. Brouardel und L'Hôte (1) beschrieben die Veränderungen, welche in Folge von *Vergiftung mit chlors. Kalium* an den Leichen wahrzunehmen sind. Das Blut gerinnt nicht, ist dunkelbraun, dick, klebrig, es enthält Methämoglobin, die Blutkörperchen scheinen unverändert. Die Milz ist angeschwollen, chokoladebraun, das Nierenparenchym intact, aber die Kanäle durch cylindrische Pigmentmassen verstopft. In der durch Dialyse der Organe erhaltenen wässerigen Flüssigkeit konnte nach Zusatz von schwefliger Säure die Chlorsäure durch die Entfärbung zugesetzter Indigoschwefelsäure erkannt werden, ebenso dadurch, daſs man in die mit essigs. Silber versetzte und dann filtrirte Lösung schweflige Säure einleitete, wobei Chlorsilber sich ausschied. Der letztere Weg wurde auch zur quantitativen Bestimmung der *Chlorsäure* benützt.

de Quatrefages (2) empfiehlt das *Kaliumpermanganat*, welches de Lacerda (3) mit Erfolg gegen den Biſs der in den Tropen vorkommenden *giftigen Schlangen* angewendet hat, auch gegen den Biſs der *Viper* zu versuchen. — Couty (4) gelangte auf Grund von Experimenten über die *Wirkung des Kaliumpermanganates gegen das Gift der Bothrops* zu folgenden Schlüssen : 1. Das Kaliumpermanganat ist als Heilmittel gegen den Biſs giftiger Schlangen empfohlen worden ohne genügende experimentelle Prüfung. 2. Das Kaliumpermanganat ist kein physiologisches Antidot des Bothrops-Giftes, weil es die Wirkung dieses Giftes nicht paralysirt, wenn dasselbe ins Blut oder in die verschiedenen Gewebselemente eingedrungen ist.

Vulpian (5) äuſserte sich über die *Wirkung des Kaliumpermanganates* folgendermaſsen : Nur wenn man dasselbe sofort nach erfolgtem Biſs giftiger Schlangen anwendet, kann eine günstige Wirkung erwartet werden, nicht so, wenn von dem Biſs bis zur Anwendung dieses Antidotes eine oder mehrere

(1) Chem. Centr. 1882, 73. — (2) Compt. rend. **94**, 488. — (3) JB. f. 1881, 1068. — (4) Compt. rend. **94**, 1198. — (5) Compt. rend. **94**, 613.

Stunden vergehen. Nach Versuchen, welche an Thieren angestellt wurden, mufs von der Anwendung des Kaliumpermanganates als Heilmittel bei zymotischen Krankheiten entschieden abgerathen werden.

R. Kobert (1) hat Untersuchungen über die *Wirkungen des Eisens und des Mangans* ausgeführt, deren wesentlichste Ergebnisse folgende sind : 1. Das Mangan ist vom Magen aus ungiftig, vom Blute aus aber eines der stärksten metallischen Gifte. 2. Das Mangan und wohl die meisten anderen Schwermetalle, auch das Eisen, bedingen eine eigenartige Nephritis, welche für das Studium des Zusammenhanges der parenchymatösen und interstitiellen Nephritis von gröfster Wichtigkeit ist. 3. Bei innerlicher Darreichung von Eisenpräparaten findet eine Resorption derselben nicht statt.

V. Lehmann (2) hat die *Vertheilung und Ausscheidung des Blei's* studirt, nachdem Verbindungen desselben Thieren (Kaninchen) einverleibt worden waren. Ordnet man in den vier angestellten Versuchen die Organe nach ihrem procentualen Bleigehalt, so erhält man folgende Reihen :

I. Herz und Lungen, Gehirn, Nieren, Darm, Leber, Muskeln, Blut.

II. Herz, Darm, Knochen, Lungen, Nieren, Leber, Blut, Muskeln.

III. Nieren, {Herz, Galle}, Knochen, Lungen, Darm, Gehirn, {Muskeln, Leber}.

IV. Galle, {Knochen, Gehirn}, Herz, {Nieren, Lungen}, Darm, Muskeln, Leber.

Die Leber enthält demnach wenig Blei, die Galle relativ viel. Durch die Fäces wird mindestens eben so viel Blei ausgeschieden als durch den Harn; das Blei in den Fäces kann nur aus der Galle stammen, es wird im Darm nicht wieder resorbirt. — Die schon sistirte Bleiausscheidung durch den Harn bei chronischer Bleivergiftung wird durch Jodkalium, sowie durch Bromkalium und wahrscheinlich auch durch Chlorkalium wieder angeregt.

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 361. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 528.

F. Hofmeister (1) hat die *physiologischen Wirkungen der Platinbasen* untersucht.

J. Briliant (2) untersuchte die *toxischen Wirkungen* des *Phosphors* und des *Phosphorwasserstoffs* auf den thierischen Organismus.

J. Dogiel (3) entgegnet auf die Ihm in Sachen der *Theorie der Arsenwirkung* von C. Binz und H. Schulz (4) gemachten Einwendungen.

H. Schulz (5) hat einen weiteren (6) Beitrag zur *Theorie der Arsenwirkung* geliefert. Er faſst das Endergebniſs Seiner Untersuchungen folgendermaſsen zusammen: 1. Blut besitzt eine stark ausgeprägte reducirende Wirkung auf *Arsensäure*, sein oxydirender Einfluſs auf die *arsenige Säure* ist äuſserst gering, wenn nicht gleich Null. Die Sauerstoffbewegung zwischen Arsen und Blut ist demnach eine fast oder ganz einseitige zu nennen. 2. Magenschleimhaut, Pankreas und Gehirn zeigen einen der hier gewählten Reihenfolge der genannten Organe entsprechenden, zunehmend oxydirenden Einfluſs auf arsenige Säure und ebenso abnehmend reducirende Kraft gegenüber der Arsensäure. Diese letztgenannte Erscheinung erklärt sich aus der immer wieder vor sich gehenden Neuoxydation der aus der Arsensäure entstandenen arsenigen Säure. Die Sauerstoffbewegung zwischen dem Arsen und dem Protoplasma der hier aufgeführten Organe ist eine doppelseitige. 3. Das gleiche gilt für das Protoplasma der Leber, nur zeigt dieses von allen daraufhin untersuchten Componenten des Organismus die ausgeprägteste oxydirende Kraft. 4. Nur lebendes Protoplasma ist im Stande, arsenige Säure zu oxydiren, die bei Benutzung todten Eiweiſses auftretende Oxydation ist eine scheinbare, soweit es sich dabei um den Einfluſs des benutzten Protoplasmas handelt, sie ist vielmehr die Folge nebensächlich

(1) Arch. experim. Phathol. u. Pharmakol. **16**, 393. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 439. — (3) Ber. 1882, 572. — (4) JB. f. 1881, 1063. — (5) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 322. — (6) Vgl. JB. f. 1881, 1063.

einwirkender Momente. Arsensäure wird von todtem Gewebe stärker reducirt wie von lebendem, weil dem todten Gewebe die Fähigkeit abgeht, die durch Reduction entstandene arsenige Säure von Neuem zu oxydiren. — Derselbe (1) hat in der Fortsetzung Seiner (2) Untersuchungen betreffend die *Theorie der Arsenwirkung* eine Reihe von quantitativen Bestimmungen vorgenommen, um die verschiedene Energie festzustellen, mit welcher arsenige Säure und Arsensäure durch bestimmte Bestandtheile des Thierkörpers in einander übergeführt werden.

O. Caillol de Poncy und Ch. Livon (3) beschreiben einige Veränderuugen an Organen, welche bei *chronischer Arsenvergiftung* auftreten. — Dieselben (4) haben auch die pathologischen Veränderungen bei der *chronischen Antimonvergiftung* beschrieben.

E. Stadelmann (5) hat am Thiere Experimente über *Arsenwasserstoffvergiftung* angestellt. Nach denselben ist der Grund für den etwa auftretenden Icterus in einer mehr oder minder hochgradigen Veränderung der Galle zu finden; demnach ist in erster und letzter Linie für diesen Icterus die Leberthätigkeit verantwortlich zu machen und derselbe als hepatogener Icterus aus der Reihe der angeblichen hämatogenen auszuscheiden. Unzweifelhaft ist die Blutdissolution der Urgrund für den Icterus, aber nur durch die Vermittelung der Leber, welche in Folge des ihr zugeführten abnormen Blutes und Ernährungsmateriales eine abnorme Galle producirt, die durch ihre Eigenthümlichkeit zur Resorption Veranlassung giebt.

L. de Saint-Martin (6) hat die *anästhesirende Wirkung eines Gemenges* von *Stickoxydul* und *Chloroformdampf* untersucht.

G. L. Walton (7) hat die *physiologischen Wirkungen des Methylkyanäthins* untersucht.

(1) Ber. 1882, 1888. — (2) JB. f. 1881, 1062. — (3) Compt. rend. 9[illegible] 1366. — (4) Daselbst 95, 695. — (5) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 16, 221. — (6) Compt. rend. 95, 1286. — (7) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 15, 419.

V. Cervello (1) hat die *physiologischen Wirkungen des Paraldehyds* und des *Chloralhydrates* untersucht.

H. Schulz und J. Nep. Mayer (2) haben weitere Beiträge (3) zur Kenntnifs der *Wirkungen der Oxalbasen auf den Thierkörper* geliefert.

L. Schulz (4) hat die *Wirkung des wasserfreien Chlorals* nach Application auf die unverletzte äufsere Haut und die Allgemeinwirkung starker Hautreize untersucht.

L. Löwy (5) beschreibt günstige Erfolge, welche er bei Anwendung von *Chinolin gegen Fieber* erzielt hat.

Bochefontaine (6) hat die *physiologischen Wirkungen des Oxäthylchinolinammoniums* untersucht; es wirkt ähnlich wie Curare.

J. Andeer (7) hat Mittheilung gemacht über die *therapeutische Verwendung des Resorcins.*

Marcus und Oechsner de Coninck (8) haben die *physiologischen Wirkungen des β-Collidins* untersucht und dabei constatirt, dafs dasselbe ein starkes Gift ist.

Ch. A. Cameron (9) empfiehlt die Anwendung von *Chininjodat* und Bromat als sehr wirksame Arzeneimittel.

Ueber die *physiologischen Wirkungen des Coniins* sind Untersuchungen von Tiryakian und Prevost (10) ausgeführt worden.

P. C. Plugge (11) hat anläfslich eines *Vergiftungsfalles* mit *salpeters. Aconitin* die Giftigkeit verschiedener käuflicher Aconitinpräparate untersucht und folgendes festgestellt : 1. Salpeters. Aconitin von Petit in Paris wirkt wenigstens 8 mal stärker giftig, als das von Merck. 2. Salpeters. Aconitin von Petit

(1) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 265. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 256. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1065. — (4) Dissertation, Leipzig, Druck von J. B. Hirschfeld, 1882. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 312. — (6) Compt. rend. **95**, 1293. — (7) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 479. — (8) Bull. soc. chim. [2] **37**, 457. — (9) Chem. News **45**, 227; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 6. — (10) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 432. — (11) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 419, 435; Arch. Pharm. [3] **20**, 20.

wirkt wenigstens 170 mal stärker giftig, als das von Friedländer. 3. Das Präparat von Merck wirkt wenigstens 20- bis 30 mal stärker giftig, als das von Friedländer. 4. Nicht alles, was als deutsches *Aconitin* in den Handel kommt, ist auf eine Linie zu stellen, die Präparate von Merck und Friedländer weichen bedeutend von einander ab. 5. Zwischen den Präparaten von Petit und Merck besteht nur ein quantitativer Unterschied, beide sind heftige Herzgifte. 6. Das Aconitin von Friedländer ist anscheinend auch qualitativ von den beiden anderen Präparaten verschieden. — Weiter hat Plugge (1) Untersuchungen über die *physiologischen Wirkungen* verschiedener Handelssorten von *Aconitin* (Aconitin und *Pseudoaconitin*) auf Muskeln und Nerven vorgenommen.

Vulpian (2) hat die *Wirkung* grofser Dosen von *Strychnin* auf die Nerven der Säugethiere untersucht.

Couty (3) hat Untersuchungen über die *Wirkung des Curare* angestellt. — Derselbe (4) bespricht die Analogieen und die Unterschiede in den *physiologischen Wirkungen des Curare und des Strychnins.*

O. Schmiedeberg (5) hat die Wirkungen der in die *pharmakologische Gruppe des Digitalins* gehörenden Substanzen untersucht.

Guimares (6) hat an Thieren Untersuchungen über die *physiologische Wirkung des Kaffee's* angestellt.

G. Sée und Bochefontaine (7) haben die *physiologischen Wirkungen* der *Convallaria majalis* studirt, wozu Sie ein aus der ganzen blühenden Pflanze mit verdünntem Weingeist bereitetes Extract verwendeten.

E. Harnack und R. Zabrocki (8) haben die *physiologischen Wirkungen* des *Erythrophleïns* untersucht.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 495. — (2) Compt. rend. **94**, 555. — (3) Compt. rend. **95**, 784. — (4) Daselbst **95**, 934. — (5) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 149. — (6) Compt. rend. **95**, 1372. — (7) Compt. rend. **95**, 51. — (8) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 403.

J. Mourson und F. Schlagdenhauffen (1) haben mehrere *thierische Flüssigkeiten* analysirt. — Die Flüssigkeit aus dem Innern von *Strongylocentratus lividus* oder *Toxopneustes lividus* enthält in 1000 g :

Wasser	959,05 g.
Feste Stoffe (davon 37,40 Salze) .	40,95 „
Gase	34,00 ccm.

Das Salzgemische hat folgende Zusammensetzung :

ClNa	ClK	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCO_3$
29,294	0,0523	4,7658	1,9685	1,2501	0,0692 g.

Das Gasgemenge besteht aus :

N	CO_2	O
15,20	18	0,8 ccm.

Außerdem sind enthalten 3,55 g organische Substanzen, welche aus Fett, Lecithin, einem *Ptomaïn*, Harnstoff, einem Eiweißkörper und anderen nicht näher untersuchten Verbindungen bestehen. — In den Flüssigkeiten der *Hidatiden-* und *Cysticercus-Cysten* ist Eiweiß und ein Ptomaïn enthalten, ebenso wurde in der menschlichen *Amniosflüssigkeit* ein Ptomaïn aufgefunden.

F. A. Hoffmann (2) hat eine Reihe von *Globulinbestimmungen in Ascitesflüssigkeiten* ausgeführt und ist zu dem Schlusse gekommen, daß für den praktischen Mediciner dermalen die Totaleiweißbestimmung die allein bedeutungsvolle ist.

J. Graanboom (3) untersuchte einige *menschliche Organe auf ihre chemische Zusammensetzung bei verschiedenen pathologischen Zuständen* und zwar bestimmte Er den Gehalt an Wasser, festen Stoffen, löslichem Eiweiß, Fett, Asche und Eisen in der Leber, Niere, Milz und Lunge bei *Leukämie, Carcinoma uteri, Pneumonia crouposa, Combustio, Nephritis* und *Phtisis.*

A. P. N. Franchimont (4) hat *Honig von Sumatra,* welcher von *Apis indica* stammt, untersucht; er befand sich in Gährung. Er fand 26,6 Proc. Wasser, 0,23 Proc. Asche, eine

(1) Compt. rend. **95**, 791. — (2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 133. — (3) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 299. — (4) Rec. Trav. chim. **1**, 223.

Spur Wachs, Stärke, Pollenkörner und wenige Fragmente von der Maispflanze; die Levulose und Dextrose waren in dem Honig im Verhältnisse von 5,92 : 7,41 vorhanden.

E. Zatzek (1) konnte aus gelbem *Bienenwachs* die von Schalfeef (2) darin aufgefundene Säure von der Formel $C_{34}H_{68}O_2$ nicht erhalten, durch fractionirte Fällung konnte vielmehr nur Cerotinsäure abgeschieden werden.

P. Giacosa (3) hat die gallertartige Substanz, welche die *Froscheier* umhüllt, untersucht und gefunden, dafs dieselbe aus reinem *Mucin* besteht. Er bespricht die Rolle, welche dieser Umhüllung zufällt, die wesentlich im Schutze des Eies besteht.

E. Baumann (4) hat Bruchstücke eines von Reuleaux aus Australien mitgebrachten *Ameisen-* oder *Termitennestes* untersucht. Der äufsere Theil dieses Nestes besteht aus sandreichem eisenhaltigem Thon, der, wie es scheint, durch eine geringe Menge organischer Materie verklebt ist; die trockene Substanz enthält 6,07 Proc. organische Stoffe. Der innere Theil des Nestes besteht aus einer chocoladefarbigen, etwas elastischen, harten, structurlosen Substanz, aus der sich Cellulose darstellen läfst; dieser innere Theil des Nestes ist im wesentlichen Holz oder eine ähnliche Substanz, welche die Thiere so zerkleinern und verkleben, dafs keine Spur von der Holzstructur erhalten bleibt. Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Asche
51,55	5,89	1,19	3,09 Proc.

Die Asche ist sehr reich an Kieselsäure, weil einzelne Sandkörner in der organischen Substanz eingebettet liegen.

P. Carles (5) beschreibt die Eigenschaften des farblosen, gereinigten, neutralen *Leberthrans;* Er gelangte durch Versuche zu dem Ergebnisse, dafs in einem solchen Producte weder *Phosphor* (Phosphate) noch *Jod* enthalten sind, während die braunen,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 597. — (2) JB. f. 1876, 580. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **7**, 40. — (4) Berl. Acad. Ber. 1882, 419. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 604.

säuren, rohen Leberthransorten geringe Mengen von Phosphaten und Jodverbindungen enthalten. — M. Mitchell Bird (1) hat in sechs verschiedenen Handelssorten von *Leberthran* das *Jod* quantitativ bestimmt und nach den Analysen für 10000 Thle. Leberthran 0,12 bis 0,21 Thle. Jodkalium berechnet. Er zieht aus Seinen Untersuchungen den Schlufs, dafs das Jod ein constanter Bestandtheil des Leberthrans ist.

N. Joly (2) hat die unter dem Namen *Glairine* oder *Barégine* in den meisten warmen Schwefelquellen der Pyrenäen vorkommende Substanz untersucht; dieselbe besteht aus dem Detritus vieler Thiere und Pflanzen, sowie aus unorganischen Stoffen, als Krystallen von Schwefel, Schwefeleisen, Kieselerde u. s. w.

H. H. Croft (3) hat beobachtet, dafs der *Inhalt* der *Giftdrüse* von der *Klapperschlange* mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen lichtbraunen Niederschlag giebt. Er empfiehlt eine solche Jodlösung als Gegengift bei Schlangenbissen.

C. Guldensteeden-Egeling (4) hat beobachtet, dafs ein in holländischen Treibhäusern lebender *Myriapode*, welcher eine Species des Genus *Fontaria* ist, einen deutlichen Geruch nach Bittermandelöl verbreitet, wenn er gereizt wird und dafs dieser Geruch der Bildung von *Blausäure* zuzuschreiben ist. Das Thier liefert beim Destilliren mit Wasser ein blausäurehaltiges Destillat; die Blausäure entsteht aus einer in dem Thiere enthaltenen Verbindung, welche durch Aether und Chloroform abgeschieden werden kann und welche sehr leicht gespalten wird, wobei Blausäure und wahrscheinlich auch Bittermandelöl entstehen. Aufser dieser Verbindung ist in dem Thiere noch ein Körper enthalten, der als Ferment wirkt und die obige Zersetzung veranlafst.

F. Sestini (5) beschreibt die Bereitung der *Sulfocarbonate* und deren Anwendung gegen die *Phylloxera* (6).

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 641. — (2) Compt. rend. **95**, 1194. — (3) Chem. News **46**, 165. — (4) Pflüger's Arch. Physiol. **28**, 576; Ber. 1882, 92. — (5) Gazz. chim. ital. **12**, 476. — (6) JB. f. 1880, 1067; f. 1881, 1018.

R. H. Chittenden und J. S. Ely (1) haben den *Einflufs der Peptone auf die diastatische Wirkung des Speichels* untersucht und dabei constatirt, dafs die Peptone einen entschieden günstigen Einflufs auf die Wirkung des diastatischen Fermentes, zumal in saurer Lösung ausüben.

R. N. Musgrave (2) hat quantitative Bestimmungen der *salpetrigen Säure im gemischten menschlichen Speichel* ausgeführt und gefunden, dafs bei 12 verschiedenen Personen, von denen der Speichel zu derselben Tageszeit gesammelt wurde, die Menge der salpetrigen Säure von 0,4 bis 2 Thle. für 1 Million Thle. Speichel variirte. Auch bei ein und demselben Individuum variirt der Gehalt an salpetriger Säure an verschiedenen Tagen und selbst zu verschiedenen Stunden eines Tages.

P. Chapoteaut (3) hat Untersuchungen über den *Magensaft* angestellt. Der Magen eines frisch getödteten Lammes wurde gewaschen, die Pepsindrüsen abpräparirt, zu einem Brei zerrieben, bei 50° getrocknet und dann behufs Entfernung des Fettes wiederholt mit trockenem Aether behandelt. Die so erhaltene Substanz war fast vollständig im Wasser löslich, die Lösung hinterliefs beim Verdampfen ein *Pepsin*, das sein 3000 faches Gewicht Fibrin löste. Wird die Lösung mit Alkohol gefällt, so entsteht ein neutraler weifser Niederschlag und die darüberstehende Flüssigkeit nimmt saure Reaction an. — Der durch Alkohol erzeugte Niederschlag ist das wirksame Princip des Magensaftes, er wirkt nämlich in saurer Lösung kräftig verdauend. Die Lösung dieses Körpers wird bei 100° nicht coagulirt, verliert aber bei dieser Temperatur ihre Wirksamkeit. Die Elementaranalyse ergab : 51 Proc. Kohlenstoff, 7,2 Proc. Wasserstoff und 15,4 Proc. Sauerstoff. Chapoteaut nennt diese durch Alkohol gefällte Substanz *Pepsin* und meint, dieselbe sei im Magensaft als Kaliumverbindung enthalten.

(1) Chem. News **46**, 180, 189; Am. Chem. J. **4**, 107; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 367, 386, 428; Monit. scientif. [3] **12**, 542. — (2) Chem. News **46**, 217. — (3) Compt. rend. **94**, 1722; **95**, 140.

Gährung, Fäulnifs und Fermente.

A. Béchamp (1) bespricht die *spontanen Gährungen der thierischen Stoffe*, im lebenden Organismus und nach dem Tode, als Lebensthätigkeit der *Mikrozymen*.

W. Detmer (2) berichtet über den Einflufs der Reaction auf den Verlauf der *Gährung* amylum- und diastasehaltiger Flüssigkeiten. Er bediente sich zur Verfolgung der Umwandlung der *Stärke* der Jodreaction. *Kohlensäure* beschleunigt bedeutend diesen Procefs, dasselbe thun geringe Mengen *Citronensäure*, *Phosphorsäure* und *Salzsäure*, während gröfsere Mengen dieser Säuren verzögernd und selbst aufhebend wirken. Selbst ziemlich grofse Quantitäten *Carbolsäure* beeinflussen die Verzuckerung der Stärke durch Diastase nur wenig. In sehr schwach alkalischen Flüssigkeiten kann die Stärkeumwandlung durch Diastase noch langsam vor sich gehen, gröfsere Mengen Alkali heben sie auf.

K. Förster (3) fand in den destillirten *Gährungsproducten* von reinem *Candis-* und *Stärkezucker Furfurol*. Dasselbe liefs sich auch in *Bieren* und echten *Weinen* direct nachweisen. Zur Prüfung auf Furfurol wurden die betreffenden Flüssigkeiten zwei- bis dreimal mit Chloroform ausgezogen, die bis auf circa 2 ccm verdunsteten Lösungen mit etwa 10 ccm absolutem Alkohol und mit 10 Tropfen Anilin und 3 Tropfen reiner Salzsäure versetzt. Das bei der Verarbeitung von reinem Rohrzucker gefundene Furfurol wird erst bei der Destillation der vergohrenen Flüssigkeit gebildet. Dafs vergohrene Stärkezuckerlösungen auch vor der Destillation schon Furfurol enthalten, liegt an einem geringen Gehalte des käuflichen Stärkezuckers an Pyroschleimsäurealdehyd (Furfurol). Eine 16,7 procentige Rohrzuckerlösung, die aufserdem noch 1,67 Proc. Wein- oder Milchsäure enthielt, wurde schon bei 4- bis 5 stündigem Stehen auf dem Wasserbade oder bei 12 tägigem Stehen bei

(1) Compt. rend. 94, 1533. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 1. — (3) Ber. 1882, 322.

etwa 38° furfurolhaltig. Auch bei längerem Erhitzen starker Rohrzuckerlösungen ohne Säurezusatz werden dieselben, unter allmählicher Gelbfärbung, schwach furfurolhaltig. Diese Mittheilung dient zur Ergänzung für die von Förster (1) gegen die Jorissen'sche Reaction (2) auf *Fuselöl* erhobenen Einwände. — M. A. Jorissen (3) verwahrt sich gegen den von K. Förster (1) gegen Ihn ausgesprochenen Vorwurf, dafs Er obige Reaction mit Anilin und Salzsäure (Rothfärbung) einem Gehalte der betreffenden Flüssigkeiten an Amylalkohol oder dessen Homologen zugeschrieben hätte, indem Er nur von Fuselöl gesprochen habe.

Nach P. Bert und P. Regnard (4) wird jede durch ein *geformtes Ferment* bewirkte *Gährung* durch *Wasserstoffhyperoxyd* sofort und dauernd sistirt, indem das Ferment getödtet wird, wie beispielsweise die *Bierhefe*, alle mikroskopischen pflanzlichen Organismen und alle *Vibrionen* (5). Die *Essigsäuregährung* und die *Fäulnifs* werden sofort und dauernd durch wenige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd aufgehoben. Wein, Urin, Milch bleiben nach Zusatz der Verbindung in offenen Gefäfsen monatelang gänzlich unverändert. Die löslichen oder *ungeformten Fermente* werden durch Wasserstoffhyperoxyd nicht in ihrer Wirkung beeinflufst, wie das Verhalten von *Speichel*, *Diastase*, *Magensaft* und *Pankreassaft* zeigt. Manche *Eiweifskörper* und *thierische Gewebe* in gesundem und krankem Zustande zersetzen Wasserstoffhyperoxyd wie *Blutfibrin*. Letzteres büfst diese Fähigkeit beim Lösen in Salzsäure ein. Die mit Kohlensäure ausgefällten *fibrinogenen Substanzen* des *Blutplasma's* wirken nicht zersetzend auf jenes Hyperoxyd, wohl aber das Plasma selbst sowie das *Serum*. Das *Bindegewebe* ist ebenfalls activ, die *Leber* in hohem Grade, auch die *Knorpelsubstanz* und das *Osseïn*. In Folge ihres Fibringehaltes reagirt die Flüssigkeit von acuter *Pleuritis* auf Wasserstoffhyperoxyd. Von *pflan*-

(1) Dieser JB. S. 652. — (2) JB. f. 1880, 1206. — (3) Ber. 1882, 574. — (4) Compt. rend. **94**, 1383. — (5) Ueber das Verhalten von Bacterien gegen Wasserstoffhyperoxyd vgl. JB. f. 1881, 1143 (Hamlet).

lichen Stoffen reagiren in gleicher Weise *Champignons, Trüffeln,* gekeimte *Gerste.* Alle die genannten Substanzen werden beim Erhitzen auf mehr als 70° unwirksam, dagegen hat die Fäulnifs keinen Einflufs auf ihre Activität. Inactive Substanzen werden durch die Fäulnifs nicht activ. Unwirksam gegen Wasserstoffhyperoxyd sind folgende organische Substanzen : *Eiereiweifs, Caseïn,* die *Krystalllinse* in gesundem Zustande und bei Staar, der *humor aquaeus,* der *humor vitreus, Milch, Urin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Eigelb, Fette, Pepsin, Speichel,* die *Peptone,* die *Zuckerarten, Amylum, Fruchtsäfte,* die *Pericardial-* und die *Peritonealflüssigkeit,* die *Ascites-* und die *Hydrothoraxflüssigkeit.* — A. Béchamp (1) führt aus, dafs die vorstehende Abhandlung von Bert und Regnard nichts wesentlich Neues enthalte.

F. Hoppe-Seyler (2) untersuchte die Einwirkung des *Sauerstoffes* auf *Gährungen* und *Fäulnifs.* Unterschiedlich von der Einwirkung des Sauerstoffes auf die Gährung des *Zuckers* wird die Fäulnifsspaltung des *Eiweifs* mit der Stärke der Einwirkung des Sauerstoffes gröfser. Der Sauerstoff befördert die Entwickelung der *Bacterien,* beschleunigt die Gährung und veranlafst die Oxydation der organischen Substanz zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, so dafs Zwischenproducte in merklicher Menge nicht auftreten. Weiter bespricht Derselbe die Fäulnifs und *Verwesung* an der Erdoberfläche.

U. Gayon und G. Dupetit (3) haben die Reduction von *salpeters. Salzen* durch mikroskopische *Organismen* (und zwar *Anaërobien*) untersucht. Die günstigste Temperatur liegt bei 35 bis 40°. Die Gegenwart organischer Substanzen ist bei der Nitratgährung erforderlich, am günstigsten wirken von den untersuchten Substanzen *Zucker, Aethyl-* und *Propylalkohol. Carbolsäure* und *Salicylsäure* hemmen diese Gährung nicht, sondern werden bei ihr zersetzt. Das in reichlicher Menge auftretende Gas ist reiner Stickstoff, der Rest des Nitratstickstoffs geht in Ammo-

(1) Compt. rend. **94**, 1601. — (2) Chem. Centr. 1882, 641. — (3) Compt. rend. **95**, 644.

niak über. — Dieselben (1) theilen weiter mit, dafs es Ihnen gelungen sei, *Anaërobien* zu isoliren, welche *salpeters. Salze* zu *salpetrigs. Salzen*, nicht aber diese weiter reduciren. Eins derselben besteht aus kleinen beweglichen Stäbchen und giebt nur wenig Sporen; ein zweites stellt unbewegliche, längliche Stäbchen dar, die bald in Sporen zerfallen; ein drittes bildet lange, an Sporen reiche Fäden; ein viertes ist aus kleinen, unbeweglichen, mit nur je einer Spore an jedem Gliede versehenen Stäbchen zusammengesetzt. Auch andere Mikroben, so diejenigen der Hühnercholera, die Fäulnifsvibrionen u. s. w. reduciren Nitrate zu Nitriten, aber langsamer als die oben genannten Organismen.

V. Marcano (2) bespricht die directe *Gährung* der *Stärke*, wie sie u. A. bei der Bereitung des *Maisweines* (*Chicha*) stattfindet. Er schreibt die Ursache derselben einem Mikroben zu, der ein diastatisches Ferment ausscheidet. Auch die directen Gährungen anderer stärkemehlhaltiger Körner, ferner des *Milchzuckers* bei der Bereitung des *Kumyfs* sowie des *Zuckerrohrsaftes* in den Zuckerfabriken werden nach Marcano durch jenen Mikroben bedingt.

B. E. Dietzell (3) beobachtete bei der *Fäulnifs* das Auftreten freier *salpetriger Säure*. Um bei *Düngemitteln* den bei der *Fäulnifs* auftretenden erheblichen Stickstoffverlust zu vermeiden, räth Dietzell dieselben (getrocknetes *Blut*, *Knochenmehl*, *Fischguano* u. s. w.) vor ihrer Verwendung in den Behältern, in welchen die flüssigen Excremente der Hausthiere aufgesammelt werden, mit einer gehörigen Menge Kalk bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure faulen zu lassen.

Um den Vorgang bei der *Fäulnifs* der *Proteïnsubstanzen* zu studiren, gaben A. Gautier und A. Étard (4) grofse Quantitäten Fleisch von verschiedenen Thieren im Sommer der freiwilligen Zersetzung in geschlossenen Gefäfsen anheim. *Ochsen-* und *Pferdemuskeln* waren anfangs sauer und geruchlos,

(1) Compt. rend. **95**, 1365. — (2) Compt. rend. **95**, 856. — (3) Ber. 1882, 551. — (4) Compt. rend. **94**, 1357; Monit. scientif. [3] **12**, 694.

nach einigen Tagen trat ein saurer Geruch auf und es flofs eine klare syrupöse Flüssigkeit ab, die 2,1 bis 2,2 Proc. durch Hitze coagulirbares Eiweifs und sehr wenig Caseïn enthielt. Bald darauf trat Milchsäure- und Buttersäuregährung ein. Das dabei entweichende Gas bestand hauptsächlich aus Kohlensäure und enthielt aufserdem Stickstoff und Wasserstoff, letzteren anfangs in überwiegender Menge gegenüber dem Stickstoff, sowie Spuren Schwefel- und *Phosphorwasserstoff*, aber keine Kohlenwasserstoffe. Etwa am sechsten oder elften Tage hatte das Gas dem Volum nach eine solche Zusammensetzung wie wenn ein Kohlehydrat in Milchsäure und Buttersäure nach der Gleichung : $2\,C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3 + C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 4\,H$ zerfallen wäre. Zu dieserZeit waren in der Flüssigkeit folgende Säuren enthalten : Gewöhnliche Milchsäure (nicht Fleischmilchsäure), normale Buttersäure und Homologe, sowie einige Säuren, welche amorphe, wenig lösliche Zinksalze bildeten und Silbernitrat reducirten. Gegen den vierten oder fünften Tag trat freier Stickstoff auf, dessen Menge am 26. Tage 11,5 Volumproc. erreichte, während der Wasserstoff verschwunden war. Mit dem Auftreten des Stickstoffs beginnt die eigentliche Fäulnifs, die seither beobachteten grofsen Bacillen und Bacterien verschwinden und statt ihrer treten sehr kleine Bacillen und punktförmige Fermente auf. Es entstehen Kohlensäure und Ammoniak und die Reaction wird alkalisch. Das Eiweifsmolekül zerfällt zum Theil, wie die Entwickelung von freiem Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff zeigt, während die Hauptmenge in Leucine und Leuceïne übergeht. Daneben entstehen kleine Mengen Phenol, Skatol, Indol, *Carbylamine* und *Ptomaïne*. Nach einer gewissen Zeit hört die Fäulnifsthätigkeit und damit jede Gasentwickelung auf. Die Muskeln haben zum Theil ihre Farbe und Form beibehalten und scheinen unverwesbar geworden zu sein. Bei *Fischfleisch* trat sofort alkalische Reaction auf, nicht aber zuerst die sauere. Es entwickelte sich nur sehr wenig Wasserstoff als Zeichen der Bildung einer geringen Menge Buttersäure. Es entstanden aufserdem Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoffe. Die

Gasentwickelung hörte bald auf, aber die Zersetzung der Muskeln schritt fort. Nach einigen Monaten enthielt die Flüssigkeit weder mehr Albumin noch Caseïn. Die Masse war in Extractivstoffe übergegangen, die in Alkohol löslich waren, grofsentheils krystallisirten und aus Leucinen, Leuceïnen, Ammoniumsalzen und Fäulnifsalkaloïden bestanden. — Als weitere Fäulnifsproducte des Fleisches nennen Dieselben (1) ferner noch zweibasische Fettsäuren, wie Oxalsäure, sodann Milchsäure, Tyrosin, Guanidin, Xanthin und organische Basen. Anfangs sind diese Körper noch begleitet von Glucoproteïnen und löslicher Proteïnsubstanz, die nur langsam verschwinden. Nach Ihrer Ansicht besteht die *Fäulnifs* in einer Spaltung des *Eiweifs*moleküls und einfacher Hydration, wodurch die in ihm enthaltenen verschiedenen Kerne hervortreten. Die Fäulnifs zerlegt die Eiweifskörper nach Gautier und Étard ganz in analoger Weise wie diefs von Seiten des Baryts bei den Versuchen von Schützenberger (2) über die Einwirkung der Alkalien auf Proteïnverbindungen geschah. Während aber Barythydrat unfähig ist, selbst bei 250°, die entstandenen Amide weiter zu hydratisiren, führt die Fäulnifs jene langsam in Ammoniaksalze über. Auch ein schön krystallisirender *Körper* von der Formel $C_{11}H_{26}N_2O_6$, der bei der Fäulnifs von Fischfleisch in reichlicher Menge entsteht, fällt der Umwandlung in Ammoniak anheim. Es entstehen dabei Bernsteinsäure und andere Säuren, die in Aether löslich sind, in ziemlicher Menge. Um die basischen Producte der Fäulnifs zu isoliren, verfuhren Gautier und Étard in folgender Weise. Die flüssigen Fäulnifsproducte wurden von den Oelen getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und im Vacuum verdampft. Der Rückstand wurde mit Baryt alkalisch gemacht, das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand des letzteren fractionirt und mit Weinsäurelösung behandelt, welche ein braunes Harz ungelöst liefs. Die saure Lösung schied auf Kalizusatz ölige

(1) Compt. rend. **94**, 1598; Monit. scientif. [3] **12**, 422, 696; Bull. soc. chim. [2] **37**, 305. — (2) JB. f. 1877, 918.

Basen ab, die mit Aether aufgenommen und im Vacuum getrocknet wurden. Die so gewonnenen Producte zeigten alle Eigenschaften der von Selmi und Anderen (1) beschriebenen. Es sind farblose ölige Flüssigkeiten, die Lackmus bläuen, starke Säuren sättigen, die Reactionen der *Ptomaïne* (1) mit Salpetersäure, Salzsäure, Ferricyankalium und Eisenoxydsalzen geben. Brom, Jod, phosphormolybdäns. Salze und andere Reagentien schlagen sie nieder. Sie verharzen ziemlich rasch. Ihre Chlorhydrate krystallisiren gut und reagiren neutral, die Chlorplatindoppelsalze sind wenig löslich und krystallinisch. Der oben erwähnte gut krystallisirende Körper $C_{11}H_{26}N_2O_6$, eines der Hauptproducte der Fäulnifs des Fischfleisches, dessen Formel auf die eines *Glucoproteïns* + $2H_2O$ hinausgeht, liefert bei der Destillation Amylamin. Die ersten Chloroformauszüge, die bei der Darstellung der Ptomaïne gewonnen werden, liefern eine flüssige Base von der Formel eines *Parvolins* ($C_9H_{13}N$), deren Chlorplatindoppelsalz an der Luft rasch roth wird. Das aus den letzten Chloroformauszügen erhaltene flüssige Alkaloïd siedet gegen 210°. Sein spec. Gewicht ist 1,0296 bei 0°. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln von sehr grofser Löslichkeit und sehr bitterem Geschmacke. Das Chlorplatindoppelsalz ist blafsgelb, es krystallisirt und ist wenig löslich. Das Chlorgolddoppelsalz ist sehr unbeständig. Die Formel der Base ist wohl $C_8H_{12}N$, genau konnte dieselbe wegen Unreinheit der Substanz nicht festgestellt werden, doch nähert sich die Base in Siedepunkt, Geruch und allgemeinen Eigenschaften so völlig dem *Hydrocollidin*, welches Cahours und Étard (2) aus Nicotin darstellten, dafs über ihre Zusammensetzung kein Zweifel herrschen kann. Eine dritte ebenfalls flüssige Base von höherem Siedepunkte zersetzt sich in der Hitze in Ammoniak und phenolartig riechende Producte, die in Aether wenig löslich sind. Neben diesen Alkaloïden scheinen die Fäulnifsproducte zusammengesetztere und mehr veränderliche basische Verbindungen zu enthalten, die in Aether und in Chloroform löslich

(1) Vgl. in früheren Jahresberichten, namentlich JB. f. 1878, 917; f. 1879, 831; f. 1881, 975. — (2) JB. f. 1881, 928.

sind. Starke Kalilauge giebt mit denselben heftigen Carbylamingeruch, wie es scheint in Folge partieller Zersetzung jener Basen. Aus dem Vorhandensein von Indol, Pyridin- und Hydropyridinbasen in den durch Fäulnifshydration aus den Eiweifskörpern erzeugten Producten glauben Gautier und Étard schliefsen zu dürfen, dafs mehrere Radicale des *Eiweifs*moleküls Stickstoff und Kohlenstoff in der Bindungsform enthalten, welche die homologe Reihe C_5NH_5 charakterisirt.

Fr. Boillat (1) lieferte Beiträge zur Lehre von der *Antisepsis*. Um die Wirkung von Metallsalzen auf Wunden oder Eiweifslösungen zu untersuchen, wurde das Verhalten von *Mikroorganismen* zu *Eiweifsmetallverbindungen* studirt. Diese widerstanden der Entwicklung von Spaltpilzen ziemlich lange. Die *Eiweifsphenolverbindung* giebt beim Waschen mit Wasser alles Phenol an dieses ab, ihre Widerstandsfähigkeit ist dementsprechend nur wenig gröfser als die des Blutserums und der Koch'schen Nährgelatine. *p-Kresol* wirkt antiseptisch entsprechend dem Phenol, dagegen sind die *Chlorkohlenstoffe*.: C_2Cl_4, C_2C_6 und CCl_4, ferner festes und flüssiges *Bromtoluol*, *Pyrogallol-Dimethyläther* und *Jodoform*, im Verhältnifs von 1 : 100 Wasser angewandt, ohne Wirkung auf die Entwicklung der *Spaltpilzkeime*.

R. Koch (2) untersuchte die gebräuchlichsten *Antiseptica* von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Er schlägt vor, den Namen von Desinfectionsmitteln nur den Körpern zu geben, welche die Sporen der Bacillen zu tödten im Stande sind. Die sichersten Antiseptica sind *Chlor*, *Brom* und namentlich *Chlorquecksilber* ($HgCl_2$). *Phenol* verdient bei weitem nicht den hohen Ruf, den es als Desinfectionsmittel geniefst. *Salicylsäure* und *Thymol* wirken nicht besser. *Phenolderivate* wie *phenolsulfos. Natrium* oder *Zink* und *Phenolnatrium* wirken noch schwächer als das Phenol selbst. *Holzessigsäure* oder unreiner *Methylalkohol* wirken stark, *Holz-* und *Steinkohlentheer* nicht

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 300; Monit. scientif. [3] **12**, 698 (Ausz.). — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 428.

oder schwach. *Schweflige Säure* und ihr *saures Calciumsalz* sind sehr unsicher wirkende Desinfectionsmittel. *Chlorzink* ist kaum wirksam.

Nach G. Le Bon (1) wirkt ein *Antisepticum* um so schwächer, je weiter die *Fäulnifs* vorgeschritten ist. Am stärksten wirken *übermangans. Kalium*, *Chlorkalk*, *schwefels. Eisen* unter Zusatz von Essigsäure, *Carbolsäure*, *glycerinbors. Natrium* und *Kalium* desinficirend. Zwischen der desinficirenden Wirkung eines Antisepticums und seiner Wirkung auf die Mikroben besteht kein Zusammenhang, ebensowenig zwischen den Vermögen die Fäulnifs zu verhindern und sie zu unterbrechen. Die meisten Antiseptica, ausgenommen die starken Gifte, wie beispielsweise das *Quecksilberchlorid*, wirken nur sehr schwach auf die *Bacterien*. Es besteht kein Parallelismus zwischen der Giftigkeit eines faulenden Cadavers und der Giftigkeit der aus ihm sich entwickelnden flüchtigen Verbindungen (Alkaloïde).

Nach H. Kolbe (2) ist die *Kohlensäure* ein vorzügliches Mittel, um *Ochsenfleisch* vor *Fäulnifs* zu bewahren und ihm mehrere Wochen lang den Wohlgeschmack zu erhalten. *Hammelfleisch* und *Kalbfleisch* können nur viel kürzere Zeit durch Kohlensäure conservirt werden. *Fischfleisch*, *Hummer*, *Austern* und *Obst* halten sich in Kohlensäure nur kurze Zeit. Noch besser als reine Kohlensäure wirkt das durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure gewonnene und gewaschene Gemisch von Kohlensäure und *Kohlenoxyd* conservirend auf Ochsenfleisch.

G. Le Bon (3) empfiehlt *glycerinbors. Calcium* und *glycerinbors. Natrium* als neue *Antiseptica*, die durch energische Wirkung, grofse Löslichkeit, Geruchlosigkeit und Unschädlichkeit ausgezeichnet sind. Das erstgenannte der obigen Salze wird erhalten durch längeres Erhitzen gleicher Theile bors. Calcium und Glycerin auf 160°, bis die Masse beim Erkalten zu einem

(1) Compt. rend. **95**, 259. — (2) J. pr. Chem. [2] **26**, 249. — (3) Compt. rend. **95**, 145.

farblosen Glase erstarrt. In analoger Weise wird das Natriumsalz bereitet. Beide Salze schmelzen bei etwa 150°, sind sehr hygroskopisch und in Alkohol und Wasser leicht löslich.

Die *Monophenylborsäure* (1) wirkt nach Filehne und Rothaas (2) verhältnifsmäfsig stark giftig auf niedere Organismen, nur wenig dagegen auf den Organismus des Menschen, welcher ziemlich grofse (Gramm-)Dosen der Säure ohne nennenswerthe Beschwerden verträgt. Die Wirkung der freien Säure auf septische Vorgänge und auf *Bacterienentwicklung* ist fünf- bis zehnmal gröfser als die ihres *Natriumsalzes*. Eine Lösung der Säure von 1 : 100000 verzögert noch den freiwilligen Eintritt von *Fäulnifs*, eine Lösung 1 : 5000 verhindert bei Anwendung von so viel derselben, dafs die in dem untergetauchten Object (z. B. *Fleisch*) enthaltenen Salze die Säure nicht völlig neutralisiren, ganz das Eintreten der Fäulnifs. Bei Impfversuchen von Pasteur'scher Lösung mit Fleisch- und Tabak-Infus-Bacterien verzögerte eine Lösung von Phenylborsäure 1 : 10000 noch bedeutend die Entwicklung der Bacterien, eine Lösung 1 : 1000 verhinderte sie gänzlich. Gaben über 0,05 g Phenylborsäure tödteten einen Frosch. Ein Kaninchen vertrug ohne nennenswerthe Störung 0,5 g.

E. Robinet und H. Pellet (3) fanden, dafs mit 0,6 bis 2 g *Salicylsäure* pro Liter versetzter *Most* nach einmonatlichem Stehen in schlecht verkorkten und nur zur Hälfte angefüllten Flaschen total unverändert war. Most mit 0,3 g Salicylsäure pro Liter vergohr zwar, aber nur sehr langsam. In gut verkorkten Flaschen hält sich mit Salicylsäure versetzter Most noch weit besser. Most mit 1 g Salicylsäure pro Liter gerieth bei 20 bis 25° selbst nach Zusatz von 1 bis 5 g Hefe auf $^3/_4$ Liter nicht in *Gährung*. In einem nachträglich mit Zucker versetzten *Weine* verhindert Salicylsäure in Mengen von 0,2 g pro Liter das Eintreten der Gährung (4).

(1) Dieser JB. S. 1032. — (2) Ber. 1882, 182. — (3) Compt. rend. 94, 1322. — (4) Vgl. auch Neubauer, JB. f. 1875, 893; Schlumberger, JB. f. 1878, 1161.

N. P. Wassilieff (1) hat die Wirkung des *Quecksilberchlorürs (Calomel)* auf *Gährungsprocesse*, das Leben von *Mikroorganismen* und auf die nicht organisirten *Fermente (Enzyme)* der *Verdauungssäfte* studirt. Das Verdauungsvermögen von künstlich bereitetem *Magensaft* wird durch das Quecksilbersalz nicht vermindert. *Pankreasextract* peptonisirt *Fibrin* auch in Gegenwart von Calomel. Nach vier bis zwölf Tagen war keine Fäulnifs eingetreten, während diese bei in gleicher Weise angestellten Versuchen ohne Quecksilberchlorür eingetreten war. Indol und Phenol waren im ersteren Falle nicht entstanden, in letzterem dagegen stets *Indol* und meistens Spuren bis geringe Mengen von Phenol. Bei Anwendung von Calomel resultirten grofse Mengen Leucin und Tyrosin, während diese sonst nur in geringen Quantitäten sich ergaben. Calomel beeinträchtigt nach diesen Versuchen das eiweifsverdauende Ferment des Pankreasextractes in seiner Wirkung nicht, dagegen verhindert es das Auftreten von Körpern, welche aus den Eiweifsstoffen durch Fäulnifs entstehen. Während bei der Verdauung von Fibrin mit Hülfe von Pankreasextract ein stark stinkendes Gasgemisch mit Spuren Schwefelwasserstoff resultirte, wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei Zusatz von Calomel eine völlig geruchlose Mischung von Gasen erhalten, welche niemals Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, und Kohlensäure in bedeutend geringerer Menge enthielt als jenes Gasgemisch. — Das Fette zerlegende Ferment der Pankreasdrüse, dessen Existenz von Wassilieff definitiv nachgewiesen wurde, wird in seiner Wirksamkeit durch Quecksilberchlorür nicht beeinflufst, wie in Versuchen mit Butter festgestellt wurde. Ebenso verhält sich dieses Quecksilbersalz gegen das diastatische Ferment der Pankreasdrüse. Das Quecksilberchlorür ist ein sehr geeignetes Mittel, um bei künstlichen Verdauungsversuchen das Auftreten der Fäulnifs zu verhindern, so dafs die Wirkung der ungeformten Fermente der angewandten Verdauungsflüssigkeiten ausschliefslich zur Geltung kommt. Das Quecksilberchlorür ver-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 112.

hindert die Buttersäuregährung und die Entwicklung von Mikroorganismen in Nährflüssigkeiten, auch tödtet es die bereits vorhandenen niederen Organismen; es wirkt antiseptisch und aseptisch. Das Auftreten von Gallenfarbstoffen in den Fäces nach Calomelgebrauch ist auf die Verhinderung der unter normalen Bedingungen im Darmcanal verlaufenden Fäulnifsprocesse zurückzuführen. Nach Eingabe von Calomel enthält der Darminhalt von Hunden stets reichlich Leucin und Tyrosin, aber kein Indol.

Nach Versuchen von C. H. Bothamley (1) stammen die Keime der in den Lösungen von *phosphors. Natrium, schwefels. Magnesium* und *Calcium* unterschiedlich von Ammoniumsalz-, Chlorbaryum- und anderen Reagenslösungen in Laboratorien sich entwickelnden grünen vegetabilischen Gebilde, welche zur Klasse *crococcus* gehören, aus der Luft her. Ihr Auftreten und Wachsthum ist Seiner Meinung nach an die Anwesenheit von Ammoniak, Schwefelsäure und Phosphorsäure geknüpft.

R. A. Smith (2) bespricht die Entwicklung lebender *Keime* im *Wasser* als Kriterium der Verunreinigung des letzteren. 25 ccm des fraglichen Wassers werden mit 25 ccm einer $2^1/_2$-procentigen Gelatinelösung und 0,005 g phosphors. Natrium hingestellt. Es zeigen sich dann je nach dem Grade der Verunreinigung des Wassers nach ein oder zwei Tagen in der cohärenten durchsichtigen Masse bacterienhaltige Sphären oder, wie beispielsweise bei starkem Canalinhalte, die ganze Masse trübt sich und wird, zunächst an der Oberfläche, schliefslich vollständig flüssig und voller Leben.

E. Ch. Hansen (3) machte Mittheilung über die *Organismen*, die zu verschiedenen Jahreszeiten sich in der *Luft* von Carlsberg und Umgebung vorfinden und in der *Bierwürze* zur Entwicklung gelangen können. Auf die Details der Untersuchung kann hier nicht näher eingegangen werden. Jene Organismen werden in drei Hauptgruppen eingetheilt: *Saccharo-*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 251. — (2) Chem. News **46**, 288. — (3) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1882, 381.

myces, *Bacterien* und *Schimmelpilze*, wovon die ersteren am seltensten, die letztgenannten am häufigsten angetroffen wurden. Unter den Schimmelpilzen wurden am häufigsten *Cladosporium herbarum* und *Dematium pullulans* vorgefunden, dann kam *Penicillium glaucum*, seltener waren *Botrytis cinerea*, *Mucor racemosus*, *Mucor stolonifer* und *Oidium lactis*, sehr selten *Eurotium Aspergillus glaucus*, *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium cladosporioïdes* und drei Species, die zu den Gattungen *Monilia*, *Dendrodochium* und *Arthrobotrys* in Beziehung stehen. Von Saccharomycesarten wurden angetroffen : *Sacch. cerevisiae*, *Sacch. ellipsoïdeus*, *Sacch. exiguus*, *Sacch. Pastorianus*, *Sacch. Mycoderma* und *Sacch. apiculatus*. Folgende Bacterien wurden nachgewiesen : *Bacillus subtilis*, *Bacillus ruber*, *Bact. Kochii*, *Bact. pyriforme*, *Bact. Carlsbergense*, *Mycoderma aceti* und Mikrobacterien. Auch die in der Luft innerhalb von *Brauereien* enthaltenen niederen Organismen wurden untersucht.

A. Béchamp (1) isolirte durch Filtration die *Mikrozymen* (2) des *Magensaftes* vom Hunde und untersuchte ihre verdauende Kraft. Dieselben verflüssigen bei 40° *Stärke*kleister, ohne Glycose und Dextrin zu erzeugen, während die Mikrozymen des Pankreassaftes vom Ochsen sehr rasch unter gleichen Umständen Stärkekleister verzuckern. Jene invertiren *Rohrzucker* in Gegenwart von Kreosot bei 40° nicht und lassen mit reinem Wasser versetztes Fibrin ungelöst; doch beginnt in letzterem Falle die Einwirkung, sobald etwas Salzsäure zugesetzt wird, indem das Fibrin verflüssigt wird. *Caseïn* wird von den Mikrozymen des Magensaftes in Gegenwart von Salzsäure bei 35 bis 40° nur zum Theile gelöst, Eier*albumin* wird von ihnen bei 35 bis 40° in Abwesenheit von Salzsäure nicht, wohl aber in Gegenwart von Salzsäure verändert. In letzterem Falle waren zwei Substanzen von verschiedenem Circumpolarisationsvermögen in der Lösung enthalten, deren eine durch Alkohol fällbar war, die andere nicht. Unter dem Mikroskope stellen die Mikrozymen des Magensaftes feine, bewegliche, glänzende

(1) Compt. rend. **94**, 582. — (2) JB. f. 1873, 887.

Granulationen dar, wohl etwas gröfser als die Mikrozymen Pankreassaftes. Béchamp nimmt an, dafs die Mikrozy des Magensaftes das *Pepsin* erzeugen.

A. Gautier (1) hat nachgewiesen, dafs der *Magen* aufser dem löslichen *Fermente (Pepsin)* ein unlösliches entl Wurde eine wässerige Lösung von Pepsin vom Hammel du unglasirtes Porcellan filtrirt und vorher oder nachher mit S säure von 5 Prom. HCl versetzt, so verdaute die klare Flüs keit Fibrin vollkommen, jedoch nicht in derselben Stärke die unfiltrirte Pepsinlösung. Die auf dem Thonfilter zur gebliebenen und mit verdünnter Salzsäure von 3 Prom. gewaschenen unlöslichen Theile der Pepsinlösung erwiesen bei der Betrachtung unter dem Mikroskope bei starker gröfserung als runde oder ovale lichtbrechende Körperc deren Durchmesser zehn- bis zwölfmal kleiner waren als jenigen der Kügelchen der Bierhefe. Sie besitzen langs Eigenbewegung, die durch saures Wasser mit 5 Prom. S säuregehalt nicht alterirt wird. Der auf dem Thonfilter sammelte Niederschlag dieser Körperchen verflüssigte Fi auch in der Kälte rasch, peptonisirte es aber selbst bei 49° bei längerer Einwirkung nicht vollständig. Gautier hält unlöslichen Theilchen, die Er *unlösliches* Pepsin nennt, Granulationen des Protoplasmas der Peptogenzellen. In rei Wasser soll das unlösliche Pepsin langsam in das lösliche ü gehen. 0,5procentige Blausäurelösung beeinträchtigt die W kung dieser Körperchen nicht.

A. Béchamp (2) wendet sich gegen mehrere von Gaut in vorstehender Abhandlung gemachte Aeufserungen. Nam lich betont Er, dafs die Mikrozymen des Magensaftes — solche hält Er das von Gautier besprochene sogenannte lösliche *Pepsin* des Handelspepsins — nicht selbst ein Ferm seien, sondern dafs sie Pepsin absondern. — A. Gautier hält die Ansicht aufrecht, dafs die von Ihm (4) in Hand

(1) Compt. rend. **94**, 652; Monit. scientif. [3] **12**, 419. — (2) Co rend. **94**, 970. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 421. — (4) Siehe oben.

...pinen gefundenen Granulationen, welche pepsinartige Wirkung zeigten, dem Protoplasma der pepsinogenen Zellen angehören und dafs sie unter dem Einflusse von Wasser in lösliches Pepsin übergehen. Da dieselben selbst durch ziemlich concentrirte Blausäure in ihrer Umwandlung in lösliches Pepsin nicht beeinträchtigt werden, so können sie nicht für organisirt angesehen werden, wie diefs von Seiten Béchamp's geschah (siehe oben). Nach Gautier enthalten durch unglasirtes Porzellan filtrirte Pepsinlösungen mindestens zwei wirklich lösliche Pepsine, von denen das eine durch Seide aufgenommen wird, das andere nicht. Der Seide kann das angezogene Pepsin durch Einlegen in salzsäurehaltiges Wasser (1 Proc. HCl) wieder entzogen werden.

G. Marpmann (1) beleuchtet abermals (2) in einem längeren geschichtlichen Aufsatze die Fortschritte der *Bacterienforschung*. Es werden besprochen die Untersuchungsmethoden, die Systematik, die Physiologie, die durch Schizomyceten veranlafsten Gährungen von Glycerin, Weinsäure, Zucker (Cellulose-, Milchsäure- und Buttersäure-Gährung), von stickstoffhaltigen Körpern (Fäulnifs), die pathogenen Bacterien, die Desinfection, über welche letztere Marpmann specielle Versuche mit Salzsäure, Kochsalz, Bleiwasser, grauer Quecksilbersalbe und Jodtinctur anstellte. In einem beigefügten Literaturverzeichnifs werden die von Marpmann berücksichtigten Originalabhandlungen angegeben.

J. Wortmann (3) hat festgestellt, dafs die *Bacterien* fähig sind, ihren Bedarf an Kohlenstoff der *Stärke* zu entnehmen und dafs dabei dieselben Veränderungen bei Stärkekörnern, Stärkekleister und gelöster Stärke auftreten, wie bei der Einwirkung von Diastase oder Speichel. Verschiedene Stärkesorten werden nicht gleich schnell gelöst. Feste Stärke wird durch Bacterien langsamer gelöst als Stärkekleister und bei diesem geht die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker und andere, mit

(1) Arch. Pharm. [3] 20, 655, 824, 905. — (2) JB. f. 1881, 1141. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 287.

Jodlösung nicht mehr reagirende Producte weniger schnell vor sich als bei gelöster Stärke. Andere Substanzen, welche wie Weinsäure, Eiweifs u. s. w. durch Bacterien leichter angegriffen werden als Stärke, üben auf diese einen schützenden Einflufs aus. Bei Abschlufs der Luft wirken Bacterien bei 18 bis 20° C auf Stärke nicht ein. Das in den Bacterien enthaltene diastatische d. h. Stärke verzuckernde Ferment äufsert aber in isolirtem Zustande seine Wirkung auch bei Abwesenheit von Sauerstoff. Dasselbe ist in Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt. Es wird nur dann erzeugt, wenn keine andere benutzbare Kohlenstoffquelle den Bacterien zur Verfügung steht. Es wird nicht nur in schwach sauren, sondern auch in neutralen stärkehaltigen Flüssigkeiten abgesondert. Geringe Säuremengen beschleunigen seine Wirkung. Peptonisirend wirkt es nicht.

J. B. Schnetzler (1) bespricht die „Diffusion der *Bacterien*" durch den Erdboden als Folge der Thätigkeit von Würmern. Die in der Luft enthaltenen Bacterien und organisirten Keime bleiben an der Nasenschleimhaut haften, von welcher sie durch sterilisirtes Wasser losgelöst und dann in Gelatinelösung zur Entwicklung gebracht werden können.

A. Ransome (2) fand im menschlichen *Athem* bei vorgeschrittener *Phtisis* den *bacillus tuberculosus* vor. Der Athem wurde behufs Untersuchung abgekühlt, die condensirte Flüssigkeit mit frischem Eiweifs oder mit Mundschleim, der frei von jenem Bacillus war, versetzt und das erhaltene Sediment mikroskopisch untersucht. Um den bacillus tuberculosus erkennbar zu machen, wurde die Methode von Heneage Gibbes (3) benutzt. Zuerst wurde Fuchsin angewandt, sodann die Farbe mit verdünnter Salpetersäure so weit möglich wieder entfernt; schliefslich wurde mit Chrysoïdin versetzt. Nur der bacillus tuberculosus zeigte bei Einhaltung dieser Versuchsbedingungen eine rothe Färbung, nicht aber zeigten es die *Fäulnifsbacterien* und die anderen Formelemente.

(1) Arch. ph. nat. [3] **8**, 60. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 274. — (3) British Medical Journal, 5. August 1882.

M. Hayduck (1) beobachtete, daſs *Säuren* von nachtheiligem Einfluſs auf die Entwicklung der *Hefe* und ihre Gährthätigkeit sind und zwar nicht alle in gleichem Grade. Es wurden folgende Säuren in Betracht gezogen : *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Phosphorsäure*, *Milchsäure*, *Bernsteinsäure* und *flüchtige Fettsäuren*. Am schädlichsten wirken *Buttersäure* und *Capronsäure*, dann *Propionsäure* und *Ameisensäure*, weniger schädlich *Essigsäure*. Der Ameisensäure sind Schwefelsäure und Salzsäure an die Seite zu stellen, der Essigsäure die Phosphorsäure. Milchsäure wirkt erst in viel gröſserer Menge gährungshemmend. Im allgemeinen wird das Wachsthum der Hefe schon durch weniger Säure geschädigt als ihre Gährwirkung. Solche durch Säuren im Wachsthume gehemmte Hefe zeigt verdickte Zellwände, körniges Protoplasma und contrahirte Zellen. Sehr kleine Quantitäten Säure können auf die Gährung und die Hefeentwicklung fördernd einwirken.

A. Fitz (2) beschreibt die Reincultur von *Spaltpilzen*. Zum Sterilisiren der unter Zusatz von kohlens. Calcium als Culturflüssigkeiten dienenden Lösungen von je 3 Proc. Zucker, Mannit, Glycerin u. s. w., sowie 1 Prom. Fleischextract müssen dieselben auf 110° erhitzt werden. Für den *bacillus butylicus* lag bei Anwendung von Glycerin das Temperaturoptimum bei 40° und das Temperaturmaximum zwischen 45 und 45,5°. Die Dauersporen des genannten Spaltpilzes können die Siedehitze einige Minuten lang ertragen, doch werden sie auch schon durch weit niedrigere Temperaturgrade bei genügend langer Einwirkung getödtet. Die Aethylalkohol-Grenze liegt bei Anwendung von Glycerin für den genannten Pilz zwischen 2,7 und 3,3 Gewichtsproc. Alkohol, die Grenze für den normalen Butylalkohol zwischen 0,9 und 1,05 Gewichtsproc., für Buttersäure zwischen 0,05 und 0,1 Proc., für Glycerin noch über 25 Proc. Zu den durch den bacillus butylicus in Gährung versetzbaren Substanzen gehören : *Glycerin*, *Mannit* und *Rohrzucker*. Aus Glycerin und aus Rohrzucker entstehen dabei

(1) Chem. Centr. 1882, 382 (Ausz.). — (2) Ber. 1882, 867.

hauptsächlich Butylalkohol, Milchsäure und Buttersäure nebst geringen Mengen Essigsäure und Capronsäure; Mannit erzeugte dagegen weder Essig- noch Capronsäure, aber etwas Bernsteinsäure. Glycerin lieferte auch etwas Trimethylenalkohol. Während bei der Glyceringährung das Molekülverhältniſs von Alkohol und Säure 1 : 2 ist, ist es bei der Mannitgährung 1 : 3, dagegen tritt bei der Rohrzuckergährung der Alkohol nur als Nebenproduct in minimaler Menge auf. Der bacillus butylicus verliert bei 100° in einigen Minuten, bei etwas niedrigeren Temperaturen erst nach längerer Versuchsdauer die Fähigkeit, Gährung zu erregen. Ebenso wirkt auf ihn sehr starke und andauernde Sauerstoffzufuhr. Auch durch Cultur bei 45° wird die Gährfähigkeit des Pilzes herabgesetzt. — Der bacillus butylicus producirt ein *ungeformtes Ferment (Enzym)*, das Rohrzucker invertirt. *Milchzucker* wird von dem bacillus nicht direct in Gährung versetzt, weil dieser Spaltpilz kein Milchzucker hydratisirendes Enzym bildet. Eben so wenig vermag der Spaltpilz *Harnstoff* zu hydratisiren, d. h. in kohlens. Ammonium zu verwandeln (Harnstoffgährung), *Stärke* zu verzuckern und demzufolge in Gährung zu versetzen. Der bacillus butylicus producirt ein Enzym, das unlösliche Eiweiſsstoffe langsam löst, so Serumalbumin, Fibrin, Kleber, Caseïn. Nach einigen Wochen zeigten die alkalisch reagirenden Flüssigkeiten nicht die Biuretreaction und gaben beim Kochen vor und nach dem Ansäuern nur eine schwache Trübung; absoluter Alkohol bewirkte Fällung.

R. Warington (1) hat sich mit den Veränderungen des *Salpeterferments* (2) durch Züchtung beschäftigt. Dasselbe scheint in zwei, vielleicht sogar auch in drei Modificationen auftreten zu können, die bestimmte chemische Wirkungen hervorbringen, nämlich : das Salpeterferment des Erdbodens, welches *Ammoniumsalze* und *salpetrigs. Salze* in Nitrate umwandelt, das durch Züchtung unter monatelangem Stehenlassen der Flüssigkeiten veränderte Ferment, welches Ammoniumsalze in Nitrite, nicht aber letztere in Nitrate überführt, endlich die

(1) Pharm. J. Trans. [3] **18**, 644. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1149.

weifsen Organismen, die bei langem Aufbewahren nitrificirter Lösungen an deren Oberfläche nicht selten auftreten und die salpetrigs. Salze in *salpeters. Salze* verwandeln.

E. Duclaux (1) verbreitet sich in einem längeren Artikel über die *Fermente* des *Käses*. Dieselben wachsen auf Kosten des Caseïns, während nur verhältnifsmäfsig wenig Fett in Folge secundärer Zersetzungen verändert wird. Die lebenden Zellen der Fermente secerniren labartig und pankreasartig wirkende Körper, deren Verhalten gegen Milch näher untersucht wurde. Die erstgenannten fällen das Caseïn aus, die anderen peptonisiren es. Letztere spielen die Hauptrolle beim Reifen des Käses.

Ad. Mayer (2) lieferte neue Beiträge zur Kenntnifs der Wirkung des *Labfermentes* auf *Milch*. Wird Labextract mit Zinnchlorür oder erst mit phosphors. Natrium, dann mit Chlorcalcium versetzt, so wird das Labferment niedergeschlagen. Der durch Labferment in Milch erzeugte Niederschlag (Käse) ist etwas anders zusammengesetzt als der durch Säuren erzeugte (Caseïn), indem er mehr Fett, mehr Asche und auch etwas mehr Eiweifsstoffe enthält.

O. Loew (3) behandelte die chemische Natur der *ungeformten Fermente*. Er zweifelt die Richtigkeit der bis jetzt vorliegenden Elementaranalysen dieser Körper an, da letztere wohl stets in stark verunreinigtem Zustande zur Anwendung gelangt seien, und hält damit die über die Natur der ungeformten Fermente gezogenen Schlüsse (4) für hinfällig. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen ungeformten Fermente sind durch grofse Mengen Kohlehydrate oder Eiweifskörper verunreinigt. Es ist in keiner Weise erwiesen, dafs die ungeformten Fermente keine Eiweifskörper sind. Loew hält

(1) Chem. Soc. J. **42**, 436; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 1053. — (2) Landw. Vers.-Stat. **27**, 247. — (3) Separatabdruck aus Pflüger's Arch. für die gesammte Physiologie **27**, 203; Chem. Centr. 1882, 399, 412. — (4) Vgl. Boll, JB. f. 1849, 494; Hüfner, JB. f. 1872, 850; Donath, JB. f. 1875, 897; Barth, JB. f. 1878, 1032; Zulkowsky, daselbst, 1034.

nach Seinen Versuchen dafür, dafs die diastatische Wirkung des *Malzes* an einen Eiweifskörper vom Charakter des Peptons geknüpft sei. Er stellte die *Pankreasfermente* (1) in folgender Weise möglichst rein dar und analysirte sie. 1000 g feingehackter Pankreasdrüse wurden zwei Tage bei 14° liegen lassen, dann mit 1500 g 40procentigen Alkohols zwei Tage lang behandelt. Die Mischung wird durch ein Haarsieb gerieben, colirt, mit einem Gemisch von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Aether gefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol gewaschen, abgeprefst, wieder in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, nochmals mit Aetheralkohol gefällt, der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet, in Wasser wieder gelöst und die klare Lösung mit verdünntem Bleiessig genau ausgefällt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, sodann abermals mit Aetheralkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es wurden so an reinem Ferment von der Drüsensubstanz nahezu 0,2 Proc. erhalten. Das erhaltene, meist noch kleine oder gröfsere Mengen coagulables Eiweifs enthaltende Pankreasferment ist ein schneeweifses, in Wasser mit ganz schwach sauerer Reaction sehr leicht lösliches Pulver. Diese Lösung schäumt beim Schütteln stark. Das Ferment verdaut gequollenes *Fibrin* sehr energisch, namentlich in Gegenwart geringer Mengen kohlens. Natriums. Es wirkt bedeutend diastatisch, aber nicht fettspaltend, es ist ein Gemenge zweier Fermente. Das Product zeigte ein den Eiweifsstoffen genau entsprechendes chemisches Verhalten. Seinen Reactionen und seiner Zusammensetzung nach gehört es zu den Peptonen. Loew nennt es *Pankreatin*. Auch andere ungeformte Fermente hält Er für peptonartige Körper und nimmt an, dafs sie in verschiedenen activen Modificationen existiren, welche beim Kochen ihrer Lösung getödtet und damit in die gewöhnlichen Peptone umgewandelt werden. — Um *Diastase* annähernd rein zu erhalten, weichte Loew Malzschrot durch Befeuchten mit etwas

(1) Vgl. Hüfner, JB. f. 1872, 849 f.

Wasser auf, liefs es mit 40 procentigem Alkohol zwei Tage stehen, colirte, filtrirte und fällte mit einem Gemisch von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Aether. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet, in Wasser gelöst, das Filtrat mit Bleiessig genau ausgefällt, das nun resultirende Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, sodann mit Aetheralkohol gefällt, der Niederschlag mit Aetheralkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat zeigte stark diastatische Wirkungen und den Charakter eines Peptons.

C. Krauch (1) bestätigte die Angaben von v. Gorup-Besanez (2) über die *diastatische* Wirkung des *Fermentes* aus *Wickensamen*. Auch die Einwirkung desselben auf *Fibrin* in Gegenwart höchst verdünnter Salzsäure verlief genau so, wie es v. Gorup-Besanez (3) beschrieb, doch schreibt Krauch die Peptonreactionen des Einwirkungsproductes nicht einer *peptonisirenden* Wirkung des Fermentes zu wie Jener, da dieses auch schon nach blofser Behandlung mit Salzsäure, ohne Fibrin, jene Reactionen in gleicher Stärke gab. Beim *Darrmalz* (vgl. v. Gorup-Besanez) (4) wurde das nämliche Resultat gewonnen.

Nach einer Notiz von F. Reverdin (5) bereitet man unter dem Namen *Phenoresorcin* für antiseptische und medicinische Zwecke ein durch Zusammenschmelzen von 67 g Phenol und 33 g Resorcin entstehendes Präparat. Dieser Körper löst sich sehr viel leichter als Phenol auf und kann für den technischen Gebrauch durch Zusatz von 10 Proc. Wasser im flüssigen Zustande erhalten werden, in welchem es nach Belieben verdünnt werden kann.

(1) Landw. Vers.-Stat. **27**, 383. — (2) JB. f. 1874, 907. — (3) JB. f. 1874, 907; vgl. auch JB. f. 1875, 822, 890; f. 1876, 867. — (4) JB. f. 1876, 867. — (5) Sur la résorcine médicinale et la phénorésorcine, 1882.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

A. Classen (1) hat sich Neuerungen in der *elektrolytischen Fällung* von Metallen patentiren lassen (2). Er führt die Chloride oder Sulfate von *Eisen*, *Kobalt*, *Nickel*, *Zink*, *Cadmium*, *Wismuth*, *Blei* oder *Zinn* durch eine Lösung von neutralem Kaliumoxalat in Kaliumdoppelsalze über, erhitzt, setzt Ammoniumoxalat und schliefslich etwas Natriumcarbonat zu. In die so zubereitete heifse Lösung wird der zu überziehende Gegenstand, mit dem Zinkpol verbunden, eingetaucht, ebenso das als negativer Pol dienende Platinblech.

Ross (3) verwendet bei *Löthrohrversuchen Aluminiumblech* statt Holzkohle zur Erzeugung der Beschläge flüchtiger Metalle. Für die Reduction legt Er die zu untersuchende Probe aufserdem auf eine Kohlenunterlage. Das Verhalten einiger Metalle und Nichtmetalle auf Aluminiumblech wird beschrieben.

W. A. Ross empfiehlt in Seinen *Pyrologischen Notizen* (4) eine Mischung von *Borsäure* und *Phosphorsäure* als ein neues Löthrohrreagens, welches vor dem Borax verschiedene Vorzüge

(1) Ber. 1882, 1096 (Patent); Dingl. pol. J. **245**, 45 (Patent). — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1151 f. — (3) Chem. Centr. 1882, 54 (Ausz.). — (4) Chem. News **46**, 179, 200, 223, 248, 273, 283.

haben soll. — Seine Abhandlungen veranlassen H. B. Cornwall (1) zu einer Bemerkung.

C. Laar (2) empfiehlt die Anwendung von *Anilin* und *Diphenylamin* zum qualitativen Nachweis von *Salpetersäure* und *Chlorsäure* (3). Insbesondere hat Er das Verhalten von Diphenylamin gegen Chlorsäure untersucht (4). Uebergiefst man 10 ccm einer 1 procentigen Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure mit 1 ccm einer Chloratlösung von 1 bis 0,1 Proc. $HClO_3$, so färbt sich zunächst die Grenzzone, beim Umschütteln die ganze Flüssigkeit schön blau. Die Reaction ist sehr empfindlich; jedoch geben mit Diphenylamin ebenfalls blaue Färbungen : unterchlorige Säure, Brom- und Jodsäure, Vanadin-, Chrom- und Uebermangansäure, Ferrisalze, Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd. Anilin zeigt sich weniger empfindlich und giebt, wenn es einwirkt, mehr violette Nuancen.

A. Schulze (5) hat mittelst des durch W. Ostwald (6) modificirten Kopp'schen Dilatometers Bestimmungen ausgeführt über die *Ausdehnung* der wichtigsten *Titrirflüssigkeiten* durch die *Wärme*. Es ergeben sich aus Seinen Tabellen trotz der starken Verdünnung der Lösungen doch bedeutende Differenzen mit der Ausdehnung destillirten Wassers, so dafs z. B. für Normal*natronlauge* die Volumänderung bei 30° mehr als doppelt so grofs ist als die des Wassers, und auch diejenige von Normal*salpetersäure*, Normal*schwefelsäure* und von normalem *kohlens. Natrium* an diese Gröfse heranreicht. Für die bei 17,5° eingestellten Normalflüssigkeiten hat Er Correctionstabellen berechnet unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases.

O. Knublauch (7) empfiehlt zur genauen Einstellung der *Normalschwefelsäure* folgenden Weg : Eine genau abgewogene

(1) Chem. News **47**, 47. — (2) Ber. 1882, 2086. — (3) Vgl. R. Böttger, JB. f. 1869, 855; C. D. Braun, JB. f. 1867, 506, 839. — (4) Vgl. Merz und Weith, JB. f. 1872, 641. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 167. — (6) J. pr. Chem. [2] **16**, 398 (in den JB. nicht übergegangen). — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 165.

Menge (circa 10 g) bei 100° getrocknetes neutrales Ammonsulfat wird in 100 ccm Wasser gelöst und werden je 50 ccm dieser Lösung unter Zusatz einer zur Zersetzung genügenden Menge Kalihydrat aus einem von Ihm (1) beschriebenen Apparat destillirt, indem von der etwas zu concentrirten Schwefelsäure vorgelegt wird. Nach Beendigung der Destillation wird die überschüssige Säure in der Vorlage zurücktitrirt und so ermittelt, wieviel Cubikcentimeter durch die in 10 g Ammonsulfat enthaltene Ammoniakmenge gesättigt wurden. Diese durch drei Versuche im Mittel festgestellte Zahl giebt Ihm die nöthige Verdünnung der vorgelegten Säure an.

Zur *Titrirung* von *Schwefelsäure* und *Sulfaten* benutzt A. Guyard (H. Tamm) (2) die Zersetzung und Entfärbung von *Bleijodid.*

M. Richter (3) bespricht das Verhalten des *einfach-chromsauren Kali's* gegen *Lackmus* und kommt zu dem Schlufs, dafs die anscheinend alkalische Reaction des neutralen Salzes auf einer Oxydation des rothen Farbstoffes durch die Chromsäure beruhe. *Phenolphtaleïn* wird durch einfach-chroms. Kali nicht verändert.

G. Lunge (4) empfiehlt angelegentlich den von P. Degener (5) dargestellten und *Phenacetolin* genannten Indicator bei Titrirungen von *freiem Alkali* neben *kohlens. Alkalien.* Titrirt man beispielsweise Aetzbaryt, welcher kohlens. Baryt suspendirt enthält, mit Normalsalzsäure, so nimmt die durch das Phenacetolin zuerst schwach gelb gefärbte Flüssigkeit beim Eintropfen der Säure eine rothe Färbung (6) an, die beim Stehen wieder schwindet; sobald der kaustische Baryt gesättigt ist, bleibt die rothe Farbe beständig, bei Zusatz eines

(1) Vgl. diesen JB. S. 1271. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 780. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 204; Chem. News **45**, 248. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 538; Zeitschr. anal. Chem. 1882, 557 (Ausz.). — (5) JB. f. 1881, 1156. — (6) Diese rothe Farbe soll von einer Verbindung des Phenacetolins mit dem kohlens. Salz herrühren, die sowohl durch freie Säure, als auch durch freies Alkali zersetzt wird.

weiteren Säuretropfens verschwindet sie und kehrt erst nach einigen Secunden wieder. Um Alkalilauge zu titriren, kann man sie mit Baryumchlorid versetzen und in gleicher Weise verfahren; Er findet es jedoch einfacher und genauer, ohne Zusatz von Baryumchlorid direct zu titriren; die alkalische Flüssigkeit wird bleibend rosa gefärbt, sobald das freie Alkali gesättigt ist; man macht jetzt die erste Ablesung; in dem Moment, wo auch das kohlens. Alkali zersetzt ist, wird die Nuance goldgelb. Durch eine zweite Ablesung erfährt man dann den Gesammtgehalt an Alkali.

A. Jorissen (1) gründet einen Nachweis von *Mineralsäuren* neben *organischen Säuren* auf eine rosa, später violett werdende Färbung, welche die ersteren einer Mischung von *Gurjun-Balsamöl* und *Eisessig* ertheilen. Copaïvabalsamöl zeigt diese Reaction nicht.

J. Geppert (2) giebt für Bunsen's *gasanalytische Methoden* sinnreiche, aber die Einfachheit der Ausführung beeinträchtigende Abänderungen an. Er befestigt das Eudiometer in einer modificirten Cardani'schen Aufhängung, stellt hinter demselben das Barometer, als welches eine einfache, oben zugeschmolzene und mit Quecksilber gefüllte Glasröhre dient, in dieselbe Quecksilberwanne und umgiebt das Ganze mit einem Glasmantel, in welchem Wasser eingegossen wird. Die Ablesung des Barometers erfolgt mittelst Fernrohrs durch das Eudiometer hindurch. Zu diesem Zwecke trägt das Eudiometer — um Strahlenbrechung zu vermeiden — einen mit dem unteren Theil nicht communicirenden Aufsatz, der mit Wasser gefüllt ist. Durch diese Anordnung wird der Vortheil erreicht, die Zahl der Ablesungen von Druck und Volumen des Gases auf zwei zu reduciren. Der Einfluſs der Tension des Wasserdampfes auf das Volumen eines feucht gemessenen Gases läſst sich dadurch paralysiren, daſs auch die Wandungen des Barometers vor Einfüllung des Quecksilbers benetzt werden. Bezüglich der

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 466 (Ausz.). — (2) Ber. 1882, 2403.

Einzelheiten in Anordnung von Quecksilberwanne und Wass-
säule, sowie der Einrichtung, um Flüssigkeiten und Gase
das Eudiometer einzuführen, mufs auf die Originalabhandl
verwiesen werden.

H. v. Jüptner (1) stellte Gleichungen auf für die Berec
nung von *Stickstoff, Wasserstoff* und *Methan*, andererseits
Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Aethylen und *Stickstoff* a
den Resultaten der Verbrennung bei einer Gasanalyse.

E. W. Morley (2) machte Bemerkungen über praktis
Einrichtung von *Reductionstabellen* der Gasvolumina auf 0°.

W. Hempel (3) bestätigte die Versuche von K. Zi
kowsky (4) über die Gas absorbirenden Eigenschaften
vulcanisirtem Gummi. Ein Stück schwachen Gummischlauch
von etwa 3 cm Länge und 4 bis 5 mm äufserem Durchmes
vermag etwa 0,2 ccm Kohlensäure und 0,9 ccm Stickoxydul
absorbiren, welche Gase an der Luft wieder vollständig ab
geben werden. Gummibehälter sind daher beim Aufbewah
von Gasen, Gummiverbindungen bei Gasanalysen möglichst
vermeiden.

R. Cowper (5) bestimmte die Einwirkung *einiger Reag
tien* auf *Glas* in der Weise, dafs Er eine abgemessene Men
derselben in eine Röhre aus hartem böhmischen Glas einschl
6 Tage lang auf 100° erhitzte, dann den Inhalt mit Sal
säure neutralisirte, zur Trockne verdampfte, den Rücksta
glühte und wog. Seine Resultate stellte Er in folgender Tabel
zusammen :

Reagentien :	H_2O	H_2S	Am_2S verd.	Am_2S conc.	AmHO conc.	AmHO verd.	AmE
Milligramme, gelöst durch 100 ccm : A	8,0	12,5	49,6	34,0	25,8	7,5	—
B	10,0	8,7	52,5	47,2	42,5	7,7	51,

(1) Chem. Centr. 1882, 821, 822 (Ausz.). — (2) Chem. News 45, 24 — (3) Ber. 1882, 912. — (4) JB. f. 1872, 1058. — (5) Chem. Soc. 41, 254.

...ie A wurden 60 ccm, in Serie B 40 ccm angewandt. Ver-
... Ammoniumsulfid bis zur vollständigen Zersetzung in
... Flasche gekocht, gab beim Eindampfen mit Salzsäure
... Rückstand von 8 mg, während dasselbe Schwefelammo-
... direct mit Salzsäure zur Trockne verdampft, nur 1 mg
...tand hinterliefs. Die Einwirkung des Ammoniaks auf
... erwies sich am energischsten, wenn eine Lösung vom spec.
...icht 0,88 mit 5 Vol. Wasser verdünnt wurde.

Die Veröffentlichung einiger Vorschriften zur Lösung fester
...ööpsel aus *Flaschen* (1) bringt wohl schwerlich Jemandem
... diesen Gegenstand etwas Neues.

J. Lefort und P. Thibault (2) haben den der Wein-
... ähnlichen Einflufs von *Gummi arabicum* auf die Fällung
... Metallsalzen untersucht. Sie finden, dafs die Salze von
... *Silber, Eisen-* und *Manganoxydul, Quecksilberoxyd, Kupfer,*
... sowie *arsenige* und *antimonige Säure* durch Schwefelwasser-
... nicht gefällt werden, wenn zuvor eine concentrirte Gummi-
...g zugesetzt wurde. In gleicher Weise werden die *Oxyde*
... genannten Metalle in Lösung gehalten. Die *Alkaloïde* wer-
... in Lösungen von 1 : 1000 bei Gegenwart von Gummi
...h die gewöhnlichen Reagentien ebenfalls nicht gefällt. Eine
...ng einmal gefällter Sulfide wird indefs durch Gummi
...icum nicht bewirkt.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

W. Folkard (3) bespricht die verschiedenen Arten der
...unreinigung von *Trinkwasser* und die bekannten analytischen
...thoden, welche dazu dienen, eine Verunreinigung mit orga-
...ischen Stoffen zu ermitteln.

(1) Chem. News 46, 286. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 12, 301. —
(3) Chem. News 45, 59.

Sidney Harvey (1) weist *Blei* in *Trinkwasser* durch Kaliumdichromat nach; Fr. Field (2) constatirt die Abwesenheit jauchiger Zuflüsse in demselben durch die helle Rosafärbung des Wassers bei Zusatz von sehr verdünnter *Platinjodidlösung*.

Ch. Cloëz (3) hat in einer Anzahl *natürlicher Wasser* aus der Umgebung von Paris die *Alkalien, Kali* und *Natron*, einzeln bestimmt und findet das Verhältnifs von Kali zur Gesammtsumme der Alkalien nur in Ausnahmefällen, in welchen direkte Verunreinigung durch Abgangswässer nachzuweisen ist, höher als $^1/_5$. Während der Gehalt an Kali auf Zersetzung von Feldspath zurückzuführen ist, rührt der grofse Ueberschufs des Natrons von Kochsalz her, welches aus dem Boden ausgelaugt wird.

J. W. Mallet (4) berichtete über ausgedehnte Untersuchungen, welche die Bestimmungsmethoden *organischer Substanz* im *Trinkwasser* zum Gegenstand haben. Die Verbrennungsmethode von Frankland und Armstrong (5), das sogenannte Albuminoïdammoniakverfahren von Wanklyn (6), die Bestimmung mittelst Kaliumpermanganat nach Tidy (7) und nach Kubel (8) werden mit einander verglichen unter Angaben des Grades der Genauigkeit und unter Berücksichtigung des zufälligen Fehlers und der Fehler der Methoden. Die Zulässigkeit von Schlüssen, welche auf Grund der Analyse für die Brauchbarkeit eines Trinkwassers gezogen werden können, wird in sehr ausführlicher Weise besprochen.

A. Dupré (9) theilte einige Beobachtungen mit über die *Permanganatprüfung* bei *Wasseruntersuchungen*. Der Betrag des verbrauchten Sauerstoffs wächst nach Ihm bei unreinen Wassern mit der Temperatur; am meisten Sauerstoff absorbiren

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 417 (Ausz.). — (2) Daselbst 421 (Ausz.). — (3) Compt. rend. 94, 41. — (4) Chem. News 46, 63, 72, 90, 101, 108; Am. Chem. J. 4, 241. — (5) JB. f. 1868, 839; f. 1870, 1378; f. 1876, 966. — (6) JB. f. 1867, 827; f. 1876, 968. — (7) JB. f. 1878, 1292; f. 1879, 1027. — (8) JB. f. 1867, 830 und Kubel-Tiemann, Anleit. zur Unters. von Wasser u. s. w., 2. Aufl., S. 104. — (9) Anal. 1882, 1.

dieselben, wenn sie eine Stunde gekocht werden. Bei stark verunreinigten Wassern soll der Procefs der Oxydation länger als vier Stunden beanspruchen.

C. Gräbe und Ph. Guye (1) veröffentlichten eine Reihe von Bestimmungen der im *Rhône-Wasser* enthaltenen *organischen Substanzen* nach der Permanganatmethode.

C. W. Marsh (2) hat zahlreiche *Ammoniakbestimmungen im Wasser* ausgeführt und macht Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungsmethoden.

Reuben Haines (3) giebt in Seinen *Bemerkungen zur Wasseranalyse* sehr genaue Details der Ausführung von Wanklyn's Albuminoïdammoniakverfahren (4) an. — In einer Bemerkung hierzu berichtet P. Holland (5), dafs Er völlig ammoniakfreies Wasser erhalte durch Destillation desselben mit etwas Schwefelsäure; solches Wasser benutzt Er zur Darstellung ammoniakfreier alkalischer Permanganatlösung. — J. Stapleton (6) äufsert sich ebenfalls über die Darstellung von *ammoniakfreier alkalischer Permanganatlösung.*

J. West-Knights (7) scheidet zur Bestimmung der *Phosphorsäure* im *Trinkwasser* die Kieselsäure durch Eindampfen (70 ccm) mit Salpetersäure ab, nimmt den Rückstand mit 1 ccm verdünnter Salpetersäure (1 : 5) und heifsem Wasser auf, filtrirt und bringt das Filtrat auf das ursprüngliche Volumen. Zur kochenden Lösung wird 1 ccm einer neutralen Lösung von molybdäns. Ammon gesetzt und die entstehende Gelbfärbung mit derjenigen einer ähnlichen Lösung von molybdäns. Ammon in destillirtem Wasser, zu welcher allmählich phosphors. Natron gesetzt wird, verglichen.

R. C. Tichborne (8) verwendet zur Bestimmung der *Härte des Wassers* eine aus Oelsäure dargestellte Seife. Er

(1) Arch. ph. nat. [3] **7**, 144. — (2) Am. Chem. J. **4**, 188. — (3) Chem. News **46**, 227, 237. — (4) JB. f. 1867, 827; f. 1876, 968. — (5) Chem. News **46**, 266 (Corresp.). — (6) Chem. News **46**, 284. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 572 (Ausz.). — (8) Chem. News **46**, 235; Pharm. J. Trans. [3] **13**, 211.

löst 5 ccm der Oelsäure in 50 ccm Weingeist und titrirt unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphtalein mit Normalnatronlauge. Er gebrauchte von letzterer 15,5 ccm und erhielt eine Lösung, von welcher 32 ccm auf 100 ccm Wasser 16 Härtegraden der Clark'schen Scala (1) entsprachen.

Zur Bestimmung der *Carbonate alkalischer Erden* in *Wassern* titrirt A. Houzeau (2) bei Abwesenheit von Sulfaten mit einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von etwas Cochenillelösung bis zum Farbenwechsel und bestimmt den *Kalk*gehalt des ausgeschiedenen oxals. Kalkes durch Titriren mit Chamäleonlösung. Aus der nicht für den Kalk erforderlichen Oxalsäuremenge berechnet sich die Magnesia. Kommt es auf die höchste Genauigkeit nicht an, so läfst sich nach Ihm durch vorsichtigen Zusatz der Oxalsäurelösung und wiederholtes Filtriren auch der Punkt ermitteln, wo der Kalk gerade ausgefällt ist; fährt man dann nach Notirung des Verbrauches mit dem Zusatz der Oxalsäure bis zur Gelbfärbung fort, so kann man durch diese eine Titrirung sowohl Kalk als *Magnesia* bestimmen. Bei Anwesenheit von Gyps bestimmt Er, wenn keine doppelt kohlens. Magnesia zugegen ist, das Calciumcarbonat ebenfalls durch Titriren mit Oxalsäure, welche den kohlens. Kalk viel schneller fällt als den schwefelsauren. Ist dagegen Magnesiumdicarbonat vorhanden, so mufs der Gyps zuvörderst herausgeschafft werden. (Oxals. Magnesia würde sich mit dem Gyps sofort umsetzen.) Diefs geschieht durch Ausfällen mit Alkohol, der mit Kohlensäure gesättigt worden ist. Die Dicarbonate werden hierdurch nicht gefällt.

Zum Nachweis von *Chlorkalk* in *Abflufswassern* von Papierfabriken gebraucht A. Nesbit (3) verdünnten Jodkaliumstärkekleister, von dem Er keinen Ueberschufs angewandt wissen will.

H. Tornöe (4) bestimmt den *Salzgehalt* im *Meerwasser* durch Eindampfen von 30 bis 40 g im Wasserbade und fünf Minuten dauerndes Glühen im Porcellantiegel. Nach dem

(1) JB. f. 1861, 817. — (2) Compt. rend. 95, 1064. — (3) Chem. News 46, 43. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 591 (Ausz.).

Wägen löst Er in titrirter Schwefelsäure und ermittelt durch Zurücktitriren mit verdünnter Natronlauge die durch Zersetzung des Chlormagnesiums gebildete freie Magnesia. Aus den erhaltenen Zahlen läfst sich der Gesammt-Salzgehalt des Meerwassers berechnen.

A. Wagner (1) findet die Ursache, weshalb aus chlors. Kali bereitetes *Sauerstoffgas* häufig *chlorhaltig* ist, in einer Verunreinigung des käuflichen Salzes durch organische Substanzen oder auch durch chlors. Kalk. Durch Ueberleiten von Kohlensäure kann auch chemisch reines chlors. Kali in der Hitze so zersetzt werden, dafs etwas Chlor frei wird. Die Methode der Bestimmung dieses Chlors durch Einleiten in Flaschen mit in Wasser suspendirtem kohlens. Silber, welche durch Pettenkofer und Voit (2) angewendet wurde, hält Er für unrichtig, da nach derselben, in Folge einer Verflüchtigung von Chlorkalium, der Gehalt an freiem Chlor bedeutend zu hoch gefunden würde.

A. Schirikoff (3) empfiehlt *Palladium* zur quantitativen Bestimmung des *Wasserstoffs* in solchen Fällen anzuwenden, wo sich derselbe in geschlossenen Gefäfsen unter Druck entwickelt. Durch Erhitzen auf 350° wird das absorbirte Gas aus der Palladiumspirale wieder gewonnen.

Zum Nachweis von *Wasser* in *Alkohol* und *Aether* tränkt C. Mann (4) Papierstreifen mit der wässerigen Lösung eines bis zum Schmelzen erhitzten Gemenges von 2 Thln. Citronensäure und 1 Thl. Molybdänsäure; die bei 100° getrockneten blauen Streifen werden durch Wasser entfärbt.

Niedner (5) bestimmt die *Trockenheit* der *Luft* durch Feststellung der Sekundenzahl, welche zur Verdunstung einer bestimmten Menge Wasser (0,5 g) auf einer Leinwandfläche erforderlich ist. Bei gleicher Temperatur ist die Verdunstung des Wassers proportional der Trockenheit der Luft (d. h. der-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 507. — (2) JB. f. 1880, 1087. — (3) Chem. Centr. 1882, 821 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 271 (Ausz.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 416 (Ausz.).

jenigen Zahl, welche durch Abzug des Procentgehaltes der Luft an relativer Feuchtigkeit von 100 erhalten wird).

F. Becher (1) vergleicht die Methoden zur *quantitativen Bestimmung* der *Chlorsäure* und empfiehlt Reduction mit salpetrigs. Blei (2), mit Eisenvitriol in neutraler Lösung oder mit Zinkstaub.

D. Lindo (3) berichtet über die Genauigkeit der gewichtsanalytischen *Chlorbestimmung* unter Anwendung der Filtrirmethode von Gooch (4).

L. P. Kinnicutt (5) führt die indirecte *Bestimmung* von *Chlor* und *Brom* in Gemengen durch Fällung mit Silbernitrat und Reduction der gewogenen Halogenverbindungen des Silbers auf *elektrolytischem Wege* aus. In zwölf Stunden ist die Reduction von $1^1/_2$ g beendet; das ausgeschiedene Silber wird durch Decantiren gewaschen, getrocknet und gewogen.

L. Müller und G. Kircher (6) erklären die von G. Vortmann (7) vorgeschlagene Methode der *Trennung von Halogenmetallen* für unbrauchbar. Nach Ihren Versuchen werden auch die Chloride beim Kochen mit *Bleihyperoxyd* und Essigsäure unter Chlorentwickelung zersetzt; zunächst bildet sich Monochloressigsäure, welche dann zum Theil unter Bildung von Chlorblei, Kohlensäure und freiem Chlor oxydirt wird. Durch *Mangansuperoxyd* und Essigsäure wird Chlornatrium auch zersetzt, doch tritt hier kein freies Chlor auf; dagegen wirken diese Reagentien auf Bromide unter Freiwerden von Brom ein. Ohne den Zusatz von Essigsäure werden Chloride nicht, Jodide und Bromide dagegen sowohl durch Blei- als durch Manganhyperoxyd langsam zersetzt. — In einer Erwiderung (8) sieht G. Vortmann den Grund, weshalb G. L. Müller und G. Kircher zu anderen Resultaten gelangt seien als Er, in der Anwendung einer zu starken Essigsäure. Wenn

(1) Dingl. pol. J. **243**, 499. — (2) Nach Toussaint, JB. f. 1866, 789. — (3) Chem. News **45**, 193. — (4) JB. f. 1878, 1039. — (5) Am. Chem. J. **4**, 22. — (6) Ber. 1882, 812. — (7) JB. f. 1880, 1151. — (8) Ber. 1882, 1106; Chem. News **45**, 258.

eine 2- bis 3procentige Essigsäure verwendet wird, verlaufen die Reactionen in der von ihm angegebenen Weise, und die Trennung der Halogene nach dieser Methode ist dann ebenso genau als bequem.

Eine ausführliche Bearbeitung Seiner (1) Methode der *Erkennung* und *Bestimmung* von *Chlor* neben *Brom* und *Jod* giebt G. Vortmann an anderer Stelle (2). Die Chloride werden beim Kochen mit Bleihyperoxyd und stark verdünnter Essigsäure (auf 100 ccm Wasser 3 bis 5 ccm 50procentige Essigsäure) nicht zersetzt, während eine 25procentige Essigsäure auf dieselben allerdings unter allmählicher Chlorentwickelung einwirkt. Die Bromide werden beim Abdampfen mit Bleihyperoxyd und 2- bis 3procentiger Essigsäure zersetzt, jedoch ist es zu vollständiger Zersetzung nothwendig, das in Lösung gegangene Blei durch Schwefelwasserstoff auszufällen und das Filtrat nochmals mit Bleihyperoxyd und Essigsäure abzudampfen. Durch Behandlung mit Mangansuperoxyd und 2- bis 3procentiger Essigsäure werden die Bromide ebensowenig wie die Chloride zersetzt; bei Anwendung von 25procentiger Essigsäure werden beide etwas angegriffen. Auf die Jodide endlich wirkt Bleihyperoxyd mit verdünnter Essigsäure so ein, dafs sich zunächst Jodblei bildet, welches sich mit mehr Bleihyperoxyd unter Jodausscheidung zersetzt; durch einen Ueberschufs von Bleihyperoxyd bilden sich beim Kochen beträchtliche Mengen von jods. Blei. Durch Mangansuperoxyd tritt ebenfalls vollständige Zersetzung ein, doch ohne Bildung von Jodsäure. Die Bestimmung von Chlor neben Brom oder neben Jod führt Er nun durch zwei- oder dreimaliges Abdampfen mit Bleihyperoxyd und 2- bis 3procentiger Essigsäure aus, die Austreibung des Jods wird durch Einleiten eines Luftstromes beschleunigt. Brom neben Jod wird in ähnlicher Weise durch Behandlung mit Mangansuperoxyd und verdünnter Essigsäure bestimmt; die Trennung des Jods und Broms von Chlor endlich kann entweder durch Kochen mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essig-

(1) JB. f. 1880, 1151. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 244.

säure ausgeführt werden, oder durch vorhergehendes Eindampfen mit Mangansuperoxyd und Wiederholung derselben Operation unter Zusatz von Bleihyperoxyd. Auf die letztere Weise wird eine Bildung von Jodsäure sicherer vermieden. In allen diesen Fällen kann die rückständige Lösung nach dem Filtriren direct mit Silbernitrat gefällt werden, da die Löslichkeit des Chlorbleis durch verdünnte Essigsäure und Bleiacetlösung sehr erhöht wird.

A. Cavazzi (1) bestimmt *Jod* neben *Chlor* und *Brom*, indem Er ersteres durch eine stark saure Lösung von Baryumsuperoxyd in Essigsäure in Freiheit setzt, mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelt und durch Behandlung mit Quecksilber und etwas Wasser wieder dem Schwefelkohlenstoff entzieht. Das Quecksilberjodid glüht Er mit Natronkalk und bestimmt es als Jodsilber.

F. Böckmann (2) empfiehlt zur *Bestimmung* von *Schwefel* in *Pyriten* Aufschliefsen mit einer Mischung von 6 Thln. kohlens. Natron und 1 Thl. chlors. Kali, ein Verfahren, das in den Schwefelsäurefabriken zur Untersuchung der Kiesabbrände auf ihren Schwefelgehalt bereits in Gebrauch sei.

G. Craig (3) bestimmt den *Schwefel* im *Eisen* durch Lösen des letzteren in Salzsäure und Durchleiten des entwickelten Gasstromes durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welches den Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydirt. Seine Behauptung, dafs der Rückstand von der Auflösung des Eisens schwefelfrei sei, auch wenn kupferhaltiges Eisen zur Analyse verwandt wurde, wird von H. Rocholl (4) bestritten, von Ihm (5) jedoch aufrecht erhalten.

G. Mixter (6) modificirte die Methode von Sauer (7) zur *Bestimmung* des *Schwefels* in *organischen Verbindungen* durch eine etwas andere Anordnung des Apparates. Die Verbrennungs-

(1) Gazz. chim. ital. 12, 559 (Ausz.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 90. — (3) Chem. News 46, 199. — (4) Daselbst 46, 236. — (5) Daselbst 46, 272. — (6) Chem. News 46, 217. — (7) JB. f. 1873, 908.

gase leitet Er zuletzt in eine 8 Liter-Flasche, da durch eine Lösung von Brom in Salzsäure nicht der gesammte Schwefel zurückgehalten wird. Die Wolke schwerer Dämpfe, welche sich in der großen Flasche ablagert, wird durch mehrfaches Ausspülen mit Wasser absorbirt, die Schwefelsäure daraus als Baryumsulfat niedergeschlagen.

B. Schulze (1) machte darauf aufmerksam, daß bei der Fällung von *schwefels. Baryt*, wie dieß von verschiedenen anderen Salzen bekannt ist, so auch *Chloralkalien* mit niedergerissen werden, so daß die Gegenwart derselben (z. B. bei Oxydation schwefelhaltiger organischer Substanzen durch Schmelzen mit Kali und Salpeter) ein nachträgliches Auskochen des ausgewaschenen schwefels. Baryts mit Salzsäure nothwendig macht.

O. Clar und J. Gaier (2) machten Angaben über die Abwägung und Titrirung von *Schwefelsäureanhydrid* und *rauchender Schwefelsäure*.

Zur Bestimmung der *schwefligen Säure* in der Luft ausgeschwefelter Räume läßt sich nach B. Proskauer (3) das Bunsen-Mohr'sche Verfahren der Absorption durch Natrium- oder Ammoniumdicarbonat und Titriren mit Jodlösung nicht verwenden, weil bei längerer Versuchsdauer ein großer Theil der schwefligen Säure sich oxydirt. Er empfiehlt daher als Absorptionsflüssigkeit eine Lösung von *Kaliumpermanganat* (15 g in 1 Liter) zu verwenden, zu welcher auf 50 ccm 2 ccm concentrirte Salzsäure gesetzt werden. Die Chamäleonlösungen werden nach Beendigung des Versuchs durch Hinzufügen von Salzsäure und wenig Oxalsäure vollständig reducirt und die Schwefelsäure aus denselben direct gefällt. Längere Glasröhrenleitungen sind bei Entnahme der Luftproben auszuschließen, da durch dieselben Verluste durch Oxydation entstehen können.

R. Warington (4) beschreibt in einer zweiten Mit-

(1) Landw. Vers.-Stat. **28**, 161. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 441. — (3) Rep. anal. Chem. **2**, 15. — (4) Chem. Soc. J. **41**, 345.

theilung (1) die Vorsichtsmafsregeln, durch deren Beobachtung es gelingt, auch sehr kleine Mengen von *Salpetersäure* als *Stickoxyd* nach der von Schlösing (2) angegebenen Methode zu bestimmen.

J. Boyd Kinnear (3) empfiehlt zur Bestimmung von *Salpetersäure* oder *salpetriger Säure* Reduction zu Ammoniak mittelst Zink und Schwefelsäure. Bedingung des Gelingens der Operation ist nach Ihm, dafs in stark verdünnter Lösung (1 Stickstoff auf 5000 Wasser) reducirt wird. Das Ammoniak läfst sich dann in einem aliquoten Theil mit Nessler's Reagens bestimmen.

A. Guyard (4) hat gefunden, dafs der als *Salpetersäure* oder *salpetrige Säure* vorhandene *Stickstoff* durch Glühen mit Natronkalk bei Gegenwart von *Sumpfgas* vollständig in Ammoniak übergeführt wird. Er mischt daher 75 g (5) trockenes Natriumacetat mit 45 g Natronkalk, bringt von dieser Mischung 10 bis 15 g hinten in eine Verbrennungsröhre, darauf den Rest mit der stickstoffhaltigen Substanz gemischt, während eine Schicht gewöhnlichen Natronkalks vorgelegt wird. Im Uebrigen verfährt Er genau wie bei einer Bestimmung nach Will-Varrentrapp.

John Ruffle (6) und R. Kifsling (7) erklären diese Methode für unbrauchbar.

A. Jorissen (8) empfiehlt zum Nachweis von *salpetriger Säure*, die von M. Vogel (9) beschriebene Reaction auf Fuchsin anzuwenden. Er löst 0,01 g Fuchsin in 100 ccm Eisessig und bringt 2 ccm dieser Lösung in ein Porcellanschälchen. Fügt man eine Spur festes salpetrigs. Kali zu, so wird die Flüssigkeit violett, dann blau, grün und schliefslich gelb. Wasser-

(1) Vgl. JB. f. 1880, 1157. — (2) JB. f. 1854, 724. — (3) Chem. News **46**, 33. — (4) Chem. News **45**, 159; Bull. soc. chim. [2] **37**, 445; Compt. rend. **94**, 951; Monit. scientif. [3] **12**, 415. — (5) In einem Theil der angegebenen Literatur steht 5 g für 75 g. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 585 (Ausz.). — (7) Daselbst. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 210; Chem. News **45**, 229. — (9) Vgl. JB. f. 1877, 1084.

zusatz stellt dann die ursprüngliche Fuchsinfarbe nicht wieder her. Diefs Reagens läfst sich auch zum Nachweis der salpetrigen Säure in natürlichen Wassern bei der von R. Fresenius (1) angegebenen Methode gebrauchen.

E. W. Davy (2) veröffentlichte eine neue *Titrirmethode* zur Bestimmung von *Nitriten*. Er hat beobachtet, dafs eine Lösung von Gallussäure mit einem löslichen Nitrit zusammengebracht eine sehr empfindliche gelbe bis braune Farbenreaction giebt. Auf diese Reaction gründet Er eine colorimetrische Bestimmung der *salpetrigen Säure*, analog der Ammoniakbestimmung mit Nessler's Reagens. Es wird hierzu eine starke, nöthigenfalls mit Thierkohle entfärbte Gallussäurelösung angewandt, während die Normallösung von salpetrigs. Salz am besten 0,02 mg N_2O_3 im Cubikcentimeter enthält. Bei Wasseruntersuchungen verwendet Er 25 oder 50 ccm desselben, erhitzt mit 1 bis 2 ccm der Gallussäurelösung und einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure und vergleicht die Färbung der erkalteten Flüssigkeit mit einer in gleicher Weise aus destillirtem Wasser und Normallösung hergestellten. Salpeters. Salze üben keinen Einflufs auf die Reaction aus, Eisen wird vorher durch Zusatz von Ammoniak und Filtriren beseitigt.

Nach A. Wagner (3) wird *Stickoxydulgas* beim Ueberleiten über ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlens. Natron vollständig zu Stickstoff reducirt. Das zersetzte Stickoxydul kann sowohl aus dem Volumen des erhaltenen Stickstoffs als auch aus der Menge des gebildeten chroms. Natrons bestimmt werden. Durch glühenden Bimsstein wird Stickoxydul nur sehr unvollständig zersetzt. Ein Gemenge aus gleichen Volumen Stickoxydul und Stickoxyd giebt über glühendes Chromoxyd und kohlens. Natron geleitet seinen gesammten Sauerstoff ab, während überschüssiges Stickoxyd, ebenso wie diefs bei reinem Stickoxyd der Fall ist, unzersetzt durchpassirt. Auf Grund dieses Verhaltens läfst sich Stickoxydul in Ge-

(1) JB. f. 1873, 905. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 466; Chem. News **46**, 1. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 374.

mengen mit Stickoxyd oder auch mit Sauerstoff oder Luft (1) bestimmen.

W. Hempel (2) veröffentlichte Versuche über die Bestimmung des *Stickoxydulgases* durch Verbrennung mit Wasserstoff. Nach Ihm ist die Methode durchaus scharf und die gegentheiligen Bemerkungen in der Literatur, nach denen störende Nebenreactionen bei der Verpuffung stattfänden (3), haben ihren Grund in der Unreinheit des angewandten Stickoxyduls. Es ist Ihm überhaupt nicht gelungen, ein reines Stickoxydulgas herzustellen, das reinste enthielt 98,8 Proc. N_2O. Dieses Gas gab beim Verdünnen mit Stickstoff oder Luft genau den berechneten Procentgehalt, woraus Er die Zuverlässigkeit der Methode folgert. Der zur Verbrennung zugesetzte Wasserstoff beträgt am zweckmäfsigsten das zwei- bis dreifache Vol. des Stickoxydulgases. — Die Analysen wurden in einem von Ihm construirten, im Wesentlichen bereits beschriebenen (4) Apparate ausgeführt.

Derselbe (5) machte gegen G. Lunge (6) die Bemerkung, dafs aus *stickoxydulhaltigen* Gasgemengen sich die anderen Gase durch flüssige Absorptionsmittel ohne erhebliche Fehler für die nachfolgende *Stickoxydulbestimmung* entfernen liefsen. Die Absorptionsmittel müfsten nur vorher derart mit Stickoxydul gesättigt werden, dafs die gelösten Gasmengen ungefähr dem Partialdrucke entsprechen, welchen die Gasantheile bei der Analyse ausüben. Er erreicht diesen Sättigungsgrad, indem Er mehrere Analysen desselben Gasgemenges hinter einander macht und empfiehlt hierfür die von Ihm vorgeschlagenen Pipetten.

Als Absorptionsmittel für *Stickoxyd*, wie es bei der Bestimmung von *Amidosäuren* nach R. Sachsse und W. Kormann (7) als Nebenproduct auftritt, empfiehlt C. Böhmer (8) an Stelle von

(1) Um den freien Sauerstoff zu entfernen, wird überschüssiges Stickoxyd zugeleitet und die entstandene Untersalpetersäure durch etwas Kalilauge absorbirt. — (2) Ber. 1882, 903. — (3) Vgl. Lunge (JB. f. 1881, 1167). — (4) W. Hempel, neue Methoden zur Analyse der Gase. — (5) Ber. 1882, 910. — (6) JB. f. 1881, 1167. — (7) Zersetzung mit salpetriger Säure; in den JB. nicht übergegangen. *(F.)* — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 212.

Eisenvitriollösung eine alkalische Lösung von *übermangans. Kali*, durch welche dann gleichzeitig die Kohlensäure absorbirt wird, oder eine Lösung von 50 g *Chromsäure* in 100 ccm verdünnter Salpetersäure zu verwenden.

Auch A. Cavazzi (1) empfiehlt eine concentrirte heifse Lösung von Kaliumpermanganat als ausgezeichnetes Lösungsmittel für *Stickoxyd*.

O. Knublauch (2) beschreibt ein Verfahren zur *Bestimmung des Ammoniaks*, welches sich unter Beibehaltung der üblichen Destillationsmethode durch Anwendung eines besonderen Absorptionsapparates unterscheidet. Er findet, dafs es nicht nöthig ist, bis zu $^2/_3$ Destillat abzudestilliren. Schon $^2/_5$ in 12 Minuten abdestillirt ergab ein genügend genaues Resultat.

C. Stünkel, Th. Wetzke und P. Wagner (3) bestimmen die *Phosphorsäure* nach der *Molybdänmethode*, indem Sie vor der Fällung der Flüssigkeit 15 Proc. concentrirte Ammonnitratlösung (750 g zu 1 Liter gelöst) zusetzen und auch den Molybdänniederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (100 g zu 1 Liter gelöst) auswaschen. Den Niederschlag spülen Sie mit $2^1/_2$procentigem Ammon von dem durchstochenen Filter ab und versetzen tropfenweise und unter beständigem Umrühren mit Magnesiamixtur; auf 0,1 g P_2O_5 nehmen Sie 10 ccm einer Lösung von 55 g Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 Liter $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit.

Eine Methode zur Titrirung der *Phosphorsäure* mittelst einer Normallösung von *molybdäns. Ammoniak* wird von H. Pemberton (4) angegeben. Zur Herstellung einer beständigen Normallösung schüttelt Er 89,543 g Ammoniummolybdat in einer Literflasche mit Wasser bis zur Lösung, fügt, wenn eine Trübung zurückbleibt, ein wenig Ammoniak hinzu und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Ein Cubikcentimeter dieser Lösung fällt 0,003 g P_2O_5. Die Lösung des Phosphates soll

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 573 (Ausz.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 161. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 353. — (4) Chem. News 46, 4.

höchstens 0,150 g P_2O_5 enthalten. Kieselsäure wird zuvor durch Eindampfen unlöslich gemacht, organische Substanz durch Eindampfen mit Salpetersäure zerstört. Die Lösung wird dann in einem Becherglas auf 100 bis 125 ccm gebracht und mit Ammoniak eben neutralisirt. Alsdann fügt Er circa 10 g Ammoniumnitrat hinzu, um eine rasche Abscheidung des gelben Niederschlages zu bewirken. Die Titrirung erfolgt bei 60° C., bis eine filtrirte Probe mit der Molybdänlösung keinen Niederschlag mehr giebt; ein Ueberschufs der letzteren kann durch Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt zurücktitrirt werden. Durch Multiplication mit 3 erhält man aus den verbrauchten Cubikcentimetern Molybdatlösung das Gewicht der Phosphorsäure in Milligrammen. Ist viel Eisen zugegen, so wird Ammoniak bis zum Eintreten dunklerer Färbung und dann 2 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht zugegeben. Die lösende Wirkung der Salpetersäure mufs jedoch durch Abzug von 0,5 ccm von der verbrauchten Molybdatlösung compensirt werden.

Kratschmer und Sztankovánszky (1) empfehlen ein bereits von E. Perrot (2) bekannt gemachtes volumetrisches Bestimmungsverfahren der *Phosphorsäure*, welches in der Fällung mittelst Silbernitrat und dem Rücktitriren des überschüssig zugesetzten Silbers besteht. Sie verfahren in der Weise, dafs die abgemessenen Mengen der Lösungen des phosphors. Salzes (3) und des Silbernitrates in einen Mefskolben eingetragen, erwärmt und, wenn nöthig, mit verdünnter Ammonflüssigkeit neutralisirt werden. Dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, der Inhalt durchgemischt, filtrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates das Silber mit Rhodankalium oder Chlornatrium zurücktitrirt.

O. v. d. Pfordten (4) benutzt die von Ihm ausgearbeitete Methode der volumetrischen Molybdänsäurebestimmung (5) auch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 528. — (2) JB. f. 1881, 1178. — (3) Um Gewichtsprocente zu erhalten, mufs diese Lösung auch gewogen werden. — (4) Ber. 1882, 1929. — (5) Vgl. diesen JB. S. 321.

zur indirecten *Bestimmung* der *Phosphorsäure*. Er wäscht den in bekannter Weise erhaltenen Niederschlag von phosphormolybdäns. Ammonium mit einer nahezu gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat, löst ihn in Ammoniak und verwendet einen aliquoten Theil der verdünnten Lösung, welcher nicht mehr als 0,3 MoO_3 enthält. Im Uebrigen verfährt Er wie bei Seiner Molybdänsäurebestimmung und berechnet die Phosphorsäure nach der von Finkener (1) und Pemberton (2) angegebenen, durch Seine Resultate bestätigten Formel des gelben Niederschlages, nach welcher auf ein Phosphorsäureanhydrid 24 MoO_3 kommen.

R. Fresenius (3) verwahrt sich in einer Berichtigung dagegen, daſs Er bei Ausfällung der *Phosphorsäure* als phosphormolybdäns. Ammon Weinsäurezusatz empfohlen habe.

Auf eine Arbeit von T. S. Gladding (4) über die Bestimmung der *Phosphorsäure* als *Magnesiumpyrophosphat* sei verwiesen.

K. Brookmann (5) findet es genauer, anstatt den ausgewaschenen Niederschlag von *phosphors. Ammoniak-Magnesia* zu trocknen und das Filter zu verbrennen, denselben ebenso wie die noch im Fällungsgefäſse befindlichen Partikelchen in Salpetersäure zu lösen, die Lösung in einem gewogenen Tiegel zur Trockne zu verdampfen und dann zu glühen.

C. Mohr (6) hat Versuche angestellt über den Einfluſs des gebundenen Ammoniums bei der *Titrirung* der *phosphors. Ammonmagnesia* mit *Uran*, wie sie durch Joulie's (7) Methode zur Bestimmung der in citronens. Ammon löslichen Phosphorsäureverbindungen vorgeschrieben wird. In der einen Versuchsreihe wurden 10 ccm einer Lösung von phosphors. Kalk in verdünnter Salpetersäure mit essigs. Natron versetzt und mit Uran titrirt, in der zweiten wurde der Kalk mit oxals. Ammon ab-

(1) JB. f. 1878, 1048. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1271. — (3) Ber. 1882, 331. — (4) Chem. News **46**, 213. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 551. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 216; Chem. News **45**, 248. — (7) JB. f. 1873, 922.

geschieden und die Phosphorsäure mit Magnesia gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das freie Ammon der Waschflüssigkeit an einem warmen Ort verdunstet, dann in Essigsäure gelöst und ebenfalls mit Uran titrirt. Die Uebereinstimmung beider Verfahrungsarten war befriedigend. Seine (1) Titrirungsmethode der Phosphorsäure mit Uran bei Gegenwart von Eisen modificirt Er insofern, als Er es für besser hält, das Eisen schon vor der Ausfällung der Phosphorsäure durch eine fünfprocentige Lösung von Ferrocyankalium zu fällen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Uranlösung eine schwach röthliche oder braune Färbung hervorruft.

Auf eine ausführliche Beschreibung der *Phosphorbestimmung* im *Eisen* durch J. L. Smith (2) und eine den gleichen Gegenstand behandelnde Veröffentlichung von E. Agthe (3) sei verwiesen.

G. Tobias (4) bespricht das Verhalten der *Alkaliphosphate* zu einigen *Indicatoren*. Lackmus und Phenolphtaleïn erweisen sich als unbrauchbar bei der Phosphorsäuretitrirung, da bei diesen Indicatoren der Farbenübergang ein allmählicher und keine scharfe Grenze zu beobachten ist. Besser eignet sich die bereits von Schlickum (5) empfohlene Cochenilleabkochung, namentlich wenn man in colorimetrischer Weise die gelbe Farbe der Endreaction mit der durch einen Tropfen Phosphorsäure bewirkten Färbung in gleicher Flüssigkeitsschicht vergleicht. Die relativ stark sauren Indicatoren zeigen bei der Titrirung einen anderen Neutralisationspunkt als die schwach sauren, da jene nur durch freie Phosphorsäure, diese bereits durch das primäre Alkaliphosphat aus ihren Alkaliverbindungen abgeschieden werden. Schliefslich beschreibt Er ein eigenthümliches Verhalten des bei gelinder Wärme geschmolzenen und mit alkalischer Phenolphtaleïnlösung versetzten phosphors. Natrons.

(1) JB. f. 1878, 921; f. 1880, 1158. — (2) Chem. News 45, 195. — (3) Chem. News 45, 284. — (4) Ber. 1882, 2452. — (5) JB. f. 1879, 1087.

A. Grupe, A. v. Ollech und B. Tollens (1) empfehlen für die Analyse natürlicher und präcipitirter *Phosphate* die Anwendung einer *Citronensäurelösung*, welche 12,5 g im Liter enthält. Die mit dieser Lösung erhaltenen Resultate scheinen Ihnen mit der thatsächlich beobachteten Wirkung der Phosphate im Acker besser übereinzustimmen, als die Resultate der Anwendung von citronens. Ammon.

Aus einer Untersuchung von Th. S. Gladding (2) über die Bestimmung *zurückgegangener Phosphorsäure* geht hervor, dafs die Löslichkeit der natürlichen Phosphate, als deren Typen Apatit, Süd-Carolinagestein, Knochenasche, Navassa- und Curaçao-Phosphat untersucht wurden, in Ammoniumcitrat oder -oxalat mit der Menge des Lösungsmittels wächst, so dafs eine scharfe Grenze zwischen citrat-(oxalat-)löslichen und unlöslichen Phosphaten nicht existirt. Die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf künstlich dargestelltes einfach saures und auf neutrales Calciumphosphat, welche mit ungefähr dem gleichen Gewicht Calciumsulfat gemengt wurden, so dafs das einfach saure Salz 19,20, das neutrale 13 Proc. Phosphorsäure enthielt, zeigte sich nach einer halben Stunde bei einer Temperatur von 40° C. folgendermafsen :

Lösungsmittel	$CaHPO_4$	$Ca_3(PO_4)_2$
100 ccm 1/4 procentiger Citronensäure lösten an Phosphorsäure	10,60 Proc. 9,31 "	10,26 Proc.
100 ccm 1/10 procentiger Oxalsäure lösten an Phosphorsäure	5,32 "	5,10 "
100 ccm 1/100 Normalsalzsäure lösten an Phosphorsäure	3,42 "	1,90 "
50 ccm Ammoniumcitratlösung lösten an Phosphorsäure	19,20 "	13,00 "
50 ccm Wasser + 1 g Ammoniumoxalat lösten an Phosphorsäure	19,00 " 19,05 "	11,50 "

Bei 35° werden Eisen- und Aluminiumphosphate nur in sehr geringer Menge gelöst, während bei 70° die Lösung durch

(1) Landw. Vers.-Stat. **27**, 341. — (2) Chem. News **46**, 18, 31; Am. Chem. J. **4**, 123; Monit. scientif. [3] **12**, 949.

Ammoniumcitrat eine vollständige ist. Alle zur Trennung vorgeschlagenen Lösungsmittel für die zurückgegangene Phosphorsäure lösen gleichzeitig mehr oder weniger Rohphosphat.

Fr. J. Lloyd (1) hat ebenfalls Untersuchungen angestellt über die *Löslichkeit* von *Phosphaten* in *Citronensäure* und *Ammoniumcitrat*. Er zerrieb 1 oder 2 g der Substanz mit 50 ccm der Citratlösung (2) in einem Mörser, spülte in einen Meſscylinder, füllte auf 100 ccm mit destillirtem Wasser auf, schüttelte um und lieſs über Nacht bei 16° stehen. In 50 ccm der filtrirten Lösung wurden Kalk und Phosphorsäure bestimmt. Aus Seinen Resultaten ergiebt sich ein groſser Unterschied zwischen der Lösungskraft einer alkalischen und einer sauren Lösung. Mit den von Fresenius (3), von Petermann (4) und von Joulie (5) angegebenen Lösungen hat Er ebenfalls vergleichende Versuche angestellt; wegen der Details der Untersuchung muſs indeſs auf das Original verwiesen werden.

F. Maxwell Lyte (6) gefällt nicht der Gebrauch des Ausdrucks *assimilirbar* (7) für den in Wasser unlöslichen, in Ammoniumcitrat aber löslichen Theil der Superphosphate, welcher auſser Calciumphosphaten auch aus Aluminium- und Eisenphosphaten besteht. Er schlägt dafür den unzweideutigeren Ausdruck *löslich in Ammoniumcitrat* vor.

Jál (8) titrirt *unterphosphorige Säure*, indem Er der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Chamäleonlösung bei Siedehitze in doppelt so groſser Menge zusetzt, als zur beginnenden Ausscheidung eines braunen Niederschlages nothwendig ist, nach ¼stündigem Kochen den Ueberschuſs mit titrirter Oxalsäure entfernt und mit Chamäleon zu Ende titrirt.

W. A. H. Naylor und J. O. Braithwaite (9) besprechen einige Reactionen des *Arseniks* und bestreiten die Angabe von

(1) Chem. Soc. J. 41, 306. — (2) Die Versuche wurden angestellt mit 20-, 30- und 40procentiger Citronensäurelösung in saurem, schwach saurem und ammoniakalischem Zustande. — (3) JB. f. 1871, 897. — (4) JB. f. 1879, 1125. — (5) JB. f. 1873, 921 f. — (6) Chem. News 45, 85 (Corresp.). — (7) Vgl. JB. f. 1880, 1163; f. 1881, 1171. — (8) Chem. Centr. 1882, 824 (Ausz.). — (9) Pharm. J. Trans. [3] 13, 228.

C. Patrouillard (1), dafs Arseniate durch Kochen mit Oxalsäure zu arsenigs. Salzen reducirt würden. Sie weisen arsenige Säure neben Arseniaten durch alkalische Kupferlösung (2) nach; Kupferarseniat bleibt gelöst, während bei Anwesenheit von arseniger Säure Kupferoxydul ausgeschieden wird. Oder Sie benutzen eine Probe, welche Sie gleichzeitig zu einer *Titrirmethode* für *arsenige Säure* ausgebildet haben. Wird eine Normallösung von Quecksilberchlorid (13,55 g Quecksilberchlorid im Liter enthaltend) zu einer stark alkalischen heifsen Lösung von arseniger Säure gefügt, so findet sofortige Reduction zu Quecksilber statt (3), bis zur völligen Oxydation der arsenigen Säure, wozu für 1 Mol. As_2O_3 2 Mol. $HgCl_2$ erforderlich sind. Der Endpunkt der Titrirung wird an der durch Quecksilberoxyd veranlafsten Gelbfärbung der Flüssigkeit erkannt. — C. Patrouillard (4) hält Seine Behauptung (5) aufrecht, dafs Arseniate durch kurzes Kochen mit Oxalsäure oder oxals. Ammonium zu arsenigs. Salzen reducirt werden, deren Vorhandensein Er durch Schwefelammonium nachzuweisen sucht. Eine Reduction freier Arsensäure finde bei gleicher Behandlung nicht statt. — W. A. H. Naylor und J. O. Braithwaite (6) weisen dagegen durch verschiedene Versuche nach, dafs unter diesen Umständen weder freie Arsensäure noch ihre Salze reducirt werden.

H. Hager (7) erhitzt zum mikroskopischen Nachweise von *Arsen* die arsenhaltige, durch Ammoniak schwach alkalisch gemachte Lösung mit etwas Oxalsäure und einigen Tropfen Glycerin zum Kochen, läfst einen Tropfen der erhaltenen Mischung auf einem dünnen Objectglase unter mäfsigem Erwärmen eintrocknen und untersucht den Rückstand bei circa hundertfacher

(1) JB. f. 1875, 939. — (2) 0,2 g Kupfervitriol werden in 50 ccm Wasser und 0,5 g weins. Natron in 5 g Aetznatron und 50 ccm Wasser gelöst; beide Lösungen werden zu gleichen Theilen gemischt. — (3) Das gebildete arsenigs. Quecksilber setzt sich mit caustischem Kali um zu Quecksilber und arsens. Kali. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 362. — (5) JB. f. 1875, 939. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 464 und 478; vgl. auch daselbst [3] **13**, 377. — (7) Chem. Centr. 1882, 690.

Vergröſserung unter dem Mikroskop. Das durch die Oxalsäure reducirte Arsen erscheint als dunkle Massen oder Punkte, welche formlos oder auch krystallinisch verästelt sind. Die Methode eignet sich zur Prüfung von Schwefelsäure, Essigsäure, Phosphorsäure oder von Schwefel. Letzterer wird mit Ammoniak ausgezogen, die alkalische Lösung wird mit Essigsäure versetzt und dann wie oben behandelt.

Zur Bestimmung kleiner Mengen *Arsen* im *Schwefel* behandelt H. Schäppi (1) letzteren, nach dem Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser, mit Ammoniak, um das Arsentrisulfid in Lösung zu bringen. Die ammoniakalische Lösung fällt Er mit Silbernitrat, säuert mit Salpetersäure an und filtrirt. Das Schwefelsilber wird in heiſser Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber bestimmt. 6 Mol. AgCl entsprechen 1 Mol. As_2S_3. Weniger genaue, aber für technische Zwecke genügende Resultate wurden durch Titrirung der vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirten Arsenlösung mittelst Silbernitrat erhalten unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator.

A. H. Sexton (2) bewirkt bei der Analyse des Handelskupfers die Trennung des *Arsens* vom *Kupfer* durch Fällung als basisch arsens. Eisen. Er löst das Kupfer in Salpetersäure, fügt etwas salpeters. Eisenoxyd hinzu (auf 1 Thl. Arsen circa 2 Thle. Eisen), neutralisirt mit Natronlauge und erhitzt mit überschüssigem Natriumacetat. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und filtrirt. Durch Ansäuern wird aus dem Filtrat Arsen- und Antimonsulfid gefällt; das Arsen wird nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure als arsens. Ammoniakmagnesia bestimmt. — Auf eine Reclamation dieser Methode durch D. Watson (3) wird von Ihm (4) erwidert.

H. Schulze (5) hat die Einwirkung von *Schwefelwasser-*

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 412. — (2) Chem. News **45**, 255. — (3) Chem. News **46**, 46 (Corresp.). — (4) Chem. News **46**, 77. — (5) J. pr. Chem. [2] **25**, 431.

stoff auf eine wässerige Lösung von *arseniger Säure* studirt. Eine solche Lösung enthält nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff alles Arsen als Trisulfid und keine arsenige Säure mehr, wie Er durch Bestimmung von Arsen und gebundenem Schwefel (gefundenes Verhältnifs 2 : 3) oder durch einfaches Eindampfen der Lösung und Wägen des Rückstandes nachgewiesen hat. In ausführlicher Weise discutirt Er die Frage, ob das Arsentrisulfid wirklich gelöst oder fein suspendirt sei und entscheidet sich für die erstere Auffassung. Es gelang Ihm, Lösungen bis zu 37,46 Proc. Gehalt an As_2S_3 herzustellen. Die Lösungen zeigen starke Fluorescenz und hohe Färbekraft; in verdünntem Zustande sind sie beständig; in concentrirterem scheiden sie bei langem Stehen etwas Arsensulfür ab; höhere Temperatur ist dabei von geringem Einflufs; dagegen wird das *Arsensulfür* — welches sich im Dialysator als Colloïdsubstanz verhält — durch Zusatz gewisser Säuren und Salzsäure ausgefällt. Der verschiedene Einflufs derselben wurde von Ihm in der Weise numerisch verglichen, dafs Er die Grenzverdünnung feststellte, welche bei diesen Säuren und Salzen zulässig ist, um nach Zusatz einiger Tropfen der wässerigen Lösung von Arsensulfid dieses eben noch abzuscheiden. Nach diesen Versuchen schreibt Er den Salzlösungen eine mit der Werthigkeit des Metalles wachsende Fällungsenergie zu.

Nach A. Weller (1) läfst sich die Eigenschaft der *Antimonsäure*, in salzs. Lösung für je 1 Atom Antimon 2 Atome Jod aus Jodkalium abzuscheiden, zur quantitativen Bestimmung des Antimons und zu einer verhältnifsmäfsig einfachen Scheidung des *Antimons* von *Zinn* benutzen. Die Bestimmung wird in Bunsen's Chlordestillationsapparat ausgeführt, das in verdünnte Jodkaliumlösung überdestillirte Jod wird mit Hülfe von sehr verdünnter schwefliger Säure auf bekannte Weise titrirt. Zinnsäure wirkt nicht zersetzend auf Jodkalium ein.

E. F. Smith (2) bestimmte *Borsäure* als *bors. Mangan*

(1) Ann. Chem. **218**, 364. — (2) Am. Chem. J. **4**, 279; Chem. News **46**, 286.

in der Weise, dafs Er zu 10 ccm der Boraxlösung, welche 10 g krystallisirten Borax im Liter enthielt, 10 ccm Mangansulfatlösung (enthaltend 0,06 g $MnSO_4$) und eben so viel starken Alkohol hinzufügte. Nach einer halben Stunde wird filtrirt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. Filtrat und Waschwasser dampft Er ein und bestimmt das überschüssige Mangan nach Volhard (1). Hiernach entspricht 1 Mol. verbrauchtes Manganoxyd 2 Mol. B_2O_3. Unlösliche Borate werden zuvor durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen.

Zur Trennung des *Wolframs* von *Antimon*, *Arsen* und *Eisen* oxydirt A. Cobenzl (2) das Wolfram durch langes Behandeln mit concentrirter Salpetersäure unter öfterem Zusatz von Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salpetersäure auf, dampft wieder ein und wiederholt diese Operation dreimal. Schliefslich filtrirt Er und zieht den ausgewaschenen, aus Wolframsäure, Silicaten und Kieselsäure bestehenden Rückstand mit sehr verdünntem Ammoniak aus, wodurch reine Wolframsäure in Lösung geht.

W. Knop (3) gab Vorschriften zur *Silicatanalyse*. Die *Kieselsäure* wird nach Ihm aus dem mit kohlens. Natron aufgeschlossenen Silicate am besten durch Eindampfen mit Salmiaklösung abgeschieden. *Fluor* weist Er nach durch Erwärmen des gepulverten Minerals mit concentrirter Schwefelsäure und Einleiten des entwickelten Fluorkieselgases in eine Lösung von Anilin in Aetheralkohol. Nach ein bis zwei Stunden bemerkt man die Abscheidung von weifsem Fluorkieselanilin, welches durch Zusatz von Aetznatron in Fluorkieselnatrium übergeht.

H. v. Jüptner (4) hat zur Bestimmung von *Silicium* in *Eisen* und *Stahl* die Methode von Drown und Shimer (5) mit der alten Methode (Lösen der Eisenfeilspähne in Salzsäure, Eindampfen, Schmelzen mit kohlens. Kalinatron und Aufnehmen mit Salzsäure) verglichen und erhielt übereinstimmende Resul-

(1) JB. f. 1879, 1048. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 114 (Ausz.). — (3) Chem. Centr. 1882, 687. — (4) Chem. Centr. 1882, 825 (Ausz.). — (5) JB. f. 1880, 1169; f. 1881, 1177.

tate, wenn aus der nach ersterer Methode erhaltenen Lösung in Salpetersäure die letztere durch Eindampfen und Aufnehmen mit Schwefelsäure vollkommen ausgetrieben wurde.

R. Galloway (1) bestimmt den *Coaksgehalt* der Kohle durch einstündiges Glühen in einem in Holzkohlenpulver eingebetteten Porcellantiegel unter Luftabschlufs und Wägen des Rückstandes.

H. v. Jüptner (2) bespricht einige Fehler der *Kohlenoxydbestimmung* mit der Bunte'schen Gasbürette (3). Um die unvollkommene Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung zu umgehen, führt Er nach der ersten Ablesung des Gasvolumens abermals neue Kupferchlorürlösung in die Bürette ein und wiederholt diefs so lange, bis zwei auf einander folgende Ablesungen mit einander stimmen.

Mascart (4) sucht zur Bestimmung des *Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre* die Druckabnahme zu benutzen, welche ein bestimmtes Volum der letzteren durch Absorption der Kohlensäure erleidet. Die Genauigkeit des Messens dieser sehr kleinen Gröfse (0,3 mm für 1 m Quecksilberdruck) läfst sich durch Compression der Luft erhöhen. Der Vorzug einer derartigen Methode besteht hauptsächlich in dem geringen Quantum der zur Analyse benöthigten Luft. — A. Müntz und E. Aubin (5) machen Mittheilungen über die zur Bestimmung des *Kohlensäuregehaltes* der *Luft* am Cap Horn getroffenen Vorbereitungen.

Fr. Stolba (6) beschrieb eine Methode der *Kohlensäurebestimmung* in Sodawasser.

Zur Bestimmung des *Schwefelkohlenstoffs* in *Alkalisulfocarbonaten* erhitzt E. Lombard de Bouquet (7) 25 g des Sulfocarbonates mit 25 g Kupfersulfat und 50 ccm destillirtem Wasser in einem Kolben. Der entweichende Schwefelkohlenstoff wird theils nebst dem beigemengten Wasserdampf durch eine Kühl-

(1) Chem. Centr. 1882, 767; Monit. scientif. [3] **12**, 907. — (2) Chem. Centr. 1882, 820 (Ausz.). — (3) JB. f. 1878, 1041. — (4) Compt. rend. **94**, 1389. — (5) Compt. rend. **94**, 1651. — (6) Chem. Centr. 1882, 824 (Ausz.). — (7) Monit. scientif. [3] **12**, 994.

schlange condensirt und in einem graduirten Sammelrohre aufgefangen, theils durch Röhren, die mit alkoholischem Kali und mit Olivenöl gefüllt sind, absorbirt, während der Rest in einem glühenden Rohr zu schwefliger Säure verbrannt und dann durch Bromwasser zu Schwefelsäure oxydirt wird. Eine indirecte Bestimmung ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust des Kolbens, unter Abzug des im Sammelrohr abzulesenden Wasservolumens.

A. Gélis und Thommeret-Gélis (1) veröffentlichen ebenfalls ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an *Schwefelkohlenstoff* in den zur Bekämpfung der Phylloxera angewandten *Sulfocarbonaten* des Handels. Sie bringen in einem geschlossenen Apparate, dem von Ihnen construirten *Sulfocarbometer*, 50 g des zu prüfenden Sulfocarbonates mit circa 80 ccm einer 35° B. starken Lösung von Natrium- oder Kaliumdisulfit zusammen und messen den dadurch ausgeschiedenen Schwefelkohlenstoff in einem oberen, graduirten Rohr. Durch Multiplication mit 1,27, dem spec. Gewicht des Schwefelkohlenstoffs, wird das in Cubikcentimetern gemessene Volum in Gramme umgesetzt und durch Verdoppelung des so erhaltenen Werthes direct der Procentgehalt des Sulfocarbonates an Schwefelkohlenstoff ermittelt.

R. Fresenius (2) erörterte die Frage, welches Verhältniſs zwischen *Kaliumplatinchlorid* und *Chlorkalium* bei der Bestimmung des *Kali's* als Kaliumplatinchlorid zu Grunde zu legen sei. Die in der Literatur veröffentlichten sowie eigene Bestimmungen führten Ihn zu dem Schlusse, daſs das Verhältniſs 100 : 30,56 (3) dem factischen Gehalte des bei 130° getrockneten Kaliumplatinchlorids an Chlorkalium am genauesten entspricht. Es läge daher keine Veranlassung vor, diese Zahlen auf Grund des neuerdings von Seubert (4) ermittelten Platinäquivalents zu modificiren.

W. Knop (5) findet die Abscheidung der *Alkalien* als

(1) Compt. rend. **95**, 967. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 234. — (3) Abgeleitet aus dem Berzelius'schen Platinäquivalent 98,59. — (4) JB. f. 1881, 6. — (5) Chem. Centr. 1882, 847 (Ausz.).

Fluorkieselmetalle auch bei der Analyse kieselfreier Substanzen vortheilhaft. Er setzt dann mit der Fluorwasserstoffsäure gleichzeitig reine Kieselsäure zu, befeuchtet den zur Trockne verdampften Rückstand mit starker Salzsäure und circa 10 ccm absolutem Alkohol, spült mit Alkohol aus dem Tiegel in ein Becherglas und läfst schliefslich unter Zusatz von 100 ccm Aether zwölf Stunden lang stehen. Der im Wesentlichen aus den Fluorkieselalkalimetallen bestehende Niederschlag wird abfiltrirt und nach dem Trocknen und Verbrennen in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Durch Behandlung des Rückstandes mit Ammoniak und mit kohlens. Ammonium werden kleine Mengen noch vorhandener Metalle und Erden entfernt. Dem Filtrate setzt Er saures weins. Ammonium zu, um beim späteren Glühen der schwefels. Alkalien einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Der geglühte Rückstand ist nach dem Wägen nochmals in Wasser zu lösen und mit kohlens. Ammon auf Eisen und Mangan zu prüfen.

M. Stolba (1) weist *Alkalien* im *Silbernitrat* nach durch Zutropfen von Kieselfluorwasserstoffsäure und Versetzen mit Alkohol.

E. Dreyfus (2) empfiehlt zur *Kalibestimmung* in *Düngerproben*, diese vor der Veraschung mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um einen Verlust durch Verflüchtigung von Kalisalzen zu vermeiden. Die Isolirung und Bestimmung des Kali's führt Er nach dem Glühen in der gewöhnlichen Weise aus.

C. Richardson (3) dampft *Pflanzenaschen* zur Trennung und Bestimmung von *Kali* und *Natron* mehrmals mit Salpetersäure ab, verwandelt die Nitrate durch Abdampfen mit Oxalsäure und gelindes Erhitzen in Carbonate, nimmt mit Wasser auf und behandelt das Filtrat in bekannter Weise mit Barymhydrat, dessen Ueberschufs durch Ammoniumcarbonat beseitigt wird. Die Carbonate werden wieder in Chloride verwandelt,

(1) Chem. News **45**, 229. — (2) Bull. soc. chim. [2] **38**, 162; Chem. News **46**, 212. — (3) Am. Chem. J. **3**, 422.

welche jetzt für die indirecte Bestimmungsmethode rein genug sind.

Zur Bestimmung von *Schwefelcalcium* in der *Knochenkohle* oxydirt H. Schaare (1) 25 g derselben mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und 100 ccm Salzsäure durch 15 bis 20 Minuten langes Kochen und bestimmt die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Die als Gyps vorhandene und vorher bestimmte Schwefelsäure wird in Abzug gebracht.

C. Scheibler und D. Sidersky (2) haben die *Löslichkeit* des *Strontianhydrates* in *Wasser* bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

S. Pickering (3) hat gefunden, dafs eine Lösung von *Baryumchlorid,* um das Baryum darin mit Sicherheit durch Schwefelsäure nachweisen zu können, einen Minimalgehalt von 0,0000012 g Baryum per Cubikcentimeter haben mufs.

Nach den von J. Meschezerski (4) angestellten Versuchen ist die Methode der Trennung des *Baryums* von *Strontium* und *Calcium* durch *chroms. Kali* (5) für quantitative Zwecke nicht genügend genau und unbequem, da das chroms. Strontium in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslich ist (in 840 Thln. Wasser, noch schwieriger in Essigsäure) und namentlich eine Lösung von salpeters. Strontium mit neutralem chroms. Kali bei Anwesenheit von Essigsäure leicht einen Niederschlag giebt; da ferner andererseits das chroms. Baryum sich in 23000 Thln. siedenden Wassers, noch leichter in Essigsäure löst und aufserdem die unangenehme Eigenschaft, fremde Salze aus der Lösung mit niederzureifsen, in hohem Grade zeigt. Die beiden letzten Fehlerquellen können sich unter Umständen compensiren.

M. Richter (6) beschäftigte sich mit der Einwirkung des *Kaliumdichromats* auf *Jodkalium.* Im Gegensatz zu Ed. Donath (7) erhielt Er eine Jodausscheidung auch bei völlig reinem,

(1) Chem. Centr. 1882, 826 (Ausz.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 561 (Ausz.). — (3) Chem. News 46, 223. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 399 (Corresp.); Ber. 1882, 1593 (Ausz.). — (5) JB. f. 1873, 933; f. 1874, 981. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 368. — (7) JB. f. 1879, 1047.

von Chromsäure freien Kaliumdichromat. Den Verlauf der Reaction drückt Er durch folgende Gleichungen aus : $3K_2Cr_2O_7 + KJ = 3K_2CrO_4 + 3CrO_2 + KJO_3$ und $3K_2Cr_2O_7 + KJO_3 + 5KJ = 6K_2CrO_4 = 3J_2$. Er schlägt diese Umsetzung zur Erkennung von Dichromat in Monochromaten vor; durch Zusatz von etwas jods. Kali wird die Jodausscheidung beschleunigt. Er tritt schliefslich der von Mohr (1) ausgesprochenen Ansicht entgegen, dafs das Kaliummonochromat basische Eigenschaften habe (2).

Derselbe (3) empfiehlt auf Grund bereits angeführter Beobachtungen (4) die titrimetrische Bestimmung des *zweifach-chroms. Kaliums* mittelst Kalilauge unter Anwendung des Phenolnaphtaleïns als Indicator. Ebenso empfiehlt Er das zweifach-chroms. Kali als Titersubstanz für Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak.

F. P. Treadwell (5) kann die von Souchay (6) und Th. Wilm (7) gemachte Beobachtung, dafs die Bestimmungen des *Chroms* als Chromoxyd stets zu hoch ausfallen, wenn die Fällung mit Ammoniak in Glasgefäfsen vorgenommen wird, nicht bestätigen. Die von Ihm benutzten Glasgefäfse wurden nicht angegriffen und in dem geglühten Chromoxyd konnte Er keinen chroms. Kalk, sondern nur Spuren von chroms. Kali nachweisen.

Ad. Carnot (8) fällt das *Chrom* zur analytischen Bestimmung aus seinen schwach sauren grünen oder violetten Salzlösungen durch Alkaliphosphat unter Zusatz von Natriumacetat. Das geglühte Chromphosphat hat, mit heifsem Wasser oder besser mit heifsen Lösungen von essigs. und salpeters. Ammonium ausgewaschen, nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $CrPO_4 . 3H_2O$. Beim Glühen verliert es sein Wasser. Chromate reducirt Er durch einstündiges Kochen mit Natriumsulfit.

(1) JB. f. 1872, 249. — (2) Vgl. M. Richter, diesen JB. S. 1256. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 205. — (4) Dieser JB. S. 1256. — (5) Ber. 1882, 1392. — (6) JB. f. 1865, 710. — (7) JB. f. 1879, 1046. — (8) Monit. scientif. [3] **12**, 1017.

Zur *volumetrischen Bestimmung* von *Cer, Lanthan* und *Didym* löst Fr. Stolba (1) die als Oxalate ausgefällten Metalle in verdünnter Schwefelsäure und titrirt mit Chamäleonlösung bis zur Violettfärbung, welche die vollständige Oxydation der Oxalsäure anzeigt.

C. F. Foehr (2) machte auf Fehlerquellen der *Eisenbestimmung* in *Erzen* durch die *Zinnchlorürmethode* (3) aufmerksam. Nach Ihm verflüchtigen sich beim Digeriren mit rauchender Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen Eisenchlorid bereits bei 50°, mehr noch bei Siedehitze. Zur Verkleinerung dieses Fehlers ist die Auflösung daher nicht in Schalen, sondern in Glaskolben vorzunehmen. Compensirt wird diese Fehlerquelle theilweise durch einen Gehalt der Eisenerze an Braunstein, welcher aus der Salzsäure Chlor frei macht und dadurch das Resultat der Titrirung erhöht.

Cl. Zimmermann (4) machte ausführlichere Mittheilungen über die *Titrirung chlorwasserstoffsäurehaltiger Lösungen von Eisenoxydulsalzen* mit Kaliumpermanganat. Wie bereits besprochen wurde (5), fand Er, daſs die schädliche Wirkung der Salzsäure sich verhindern lasse durch Zusatz von Mangansulfat. Die ohne diesen Zusatz eintretende Chlorentwicklung erklärt Er durch Bildung eines Eisenhyperoxydes, welches auf die Salzsäure zersetzend einwirkt. Bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen dagegen wirken diese als Sauerstoffüberträger. — Er findet ferner, daſs auch bei Titrirung von salzsäurehaltigen Lösungen der *Uranoxydul-* oder *-suboxydulverbindungen* mit Kaliumpermanganat ein Zusatz von Mangansulfat jede Chlorentwicklung verhindert. Zur Bestimmung der bei Reduction von Uranylsalzen durch Zink und Salzsäure entstehenden Uransuboxydulverbindungen wurde die reducirte Flüssigkeit noch heiſs in schwefelsäurehaltige, mit Mangansulfat versetzte Kaliumpermanganatlösung eingetragen, der Ueberschuſs der letzteren

(1) Chem. Centr. 1882, 826 (Ausz.). — (2) Chem. News **46**, 40; Chem. Centr. 1882, 541. — (3) Vgl. F. Weil, JB. f. 1870, 1006; f. 1878, 1065. — (4) Ann. Chem. **213**, 305 bis 327. — (5) JB. f. 1881, 1185.

mit Ferrosulfatlösung zurücktitrirt und schliefslich mit Kaliumpermanganat austitrirt. Das Endproduct der Reduction war nach Seinen Resultaten ein *Uransubchlorür* von der Formel Ur_2Cl_6. An Stelle von Chamäleon kann auch Kaliumdichromat zur Titrirung reducirter Uransalzlösungen verwendet werden. Der Ueberschufs des Kaliumdichromats wird dann durch Jodkaliumlösung und Titrirung des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit bestimmt. — Die *Chromoxydsalze* werden durch Zink und Salzsäure zu Oxydulsalzen reducirt; Suboxydule resp. Subchlorüre entstehen hierbei nicht. — Durch die Spectralanalyse der reducirten Uran- und Chromsalze wurden diese Ergebnisse bestätigt.

F. Kefsler (1) nimmt die Priorität des Nachweises der von Cl. Zimmermann (2) besprochenen Wirkung von *Mangansulfat* beim Titriren von *Eisenoxydul* in salzs. Lösung für sich in Anspruch. Er erklärt diesen Einflufs durch *chemische Induction* und bespricht analoge Beispiele unter den chemischen Reactionen.

P. T. Austen und G. B. Hurff (3) empfehlen zur *Reduction* von *Eisenchloridlösungen* behufs Titrirung mit Kaliumpermanganat Natriumsulfit anzuwenden. Sie verdünnen die Eisenchloridlösung, welche 5 bis 10 ccm freie Salzsäure und circa 0,1 g metallisches Eisen in 100 ccm enthalten soll, auf 200 ccm, erhitzen im Kölbchen zum Kochen und fügen allmählich 15 bis 20 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit hinzu. Die überschüssige schweflige Säure wird durch Kochen ausgetrieben, bis der entweichende Dampf Chamäleonlösung nicht mehr sofort entfärbt. Nach dem Erkalten unter Luftabschlufs lassen Sie destillirtes Wasser in den Kolben nachsteigen, fügen Mangansulfat (4) hinzu und titriren.

B. Britton (5) findet den *Klaviersaitendraht,* wie er zur

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 381. — (2) JB. f. 1881, 1185; vgl. auch diesen JB. S. 1286. — (3) Chem. News **46**, 287; Am. Chem. J. **4**, 282. — (4) Vgl. Cl. Zimmermann, JB. f. 1881, 1185 und diesen JB. S. 1286. — (5) Chem. Centr. 1882, 733 (Ausz.).

Herstellung von Normallösungen für die *volumetrische Eisenbestimmung* verwandt wird, unreiner, als allgemein angenommen werde; dasselbe gelte vom *Stabeisen* des Handels und den *Eisensalzen*.

A. Ledebur (1) bestimmt den als Oxydoxydul oder als Oxydul im *Eisen* enthaltenen *Sauerstoff*, indem Er die Eisenfeilspähne zur Entfernung von Fett und Wasser in einem trockenen Stickstoffstrom ausglüht, dann 30 bis 45 Minuten im Wasserstoffstrom glüht und das hierbei gebildete Wasser durch ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr absorbirt und wägt. Zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* empfiehlt Er Zerlegung des Eisens durch Kupferammoniumchlorid und Oxydation der zurückbleibenden Kohle zu Kohlensäure.

Derselbe (2) beschrieb ein Verfahren zur *colorimetrischen Manganbestimmung* in *Eisen* oder *Stahl*, welches vorschreibt, das Mangan durch Oxydation mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd in Uebermangansäure überzuführen und die Farbenintensität der erhaltenen Lösung mit derjenigen einer Permanganat-Normallösung zu vergleichen.

F. A. Williams (3) bestimmt *Mangan* in *Roheisen* oder *Stahl* auf volumetrischem Wege durch Fällung als *Superoxyd*, Lösen des ausgewaschenen Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz überschüssiger Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt und Zurücktitriren der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat.

A. Tamm (4) hat die üblichsten Methoden der *Eisenanalyse* (Bestimmungen von *Kohlenstoff*, *Silicium*, *Phosphor*, *Schwefel*, *Mangan* und *Eisen*) vergleichend zusammengestellt.

L. Pszczolka (5) beschrieb die volumetrische *Bestimmung* des *Eisengehaltes* in *Eisenerzen* mit Hülfe von Jodkalium.

G. Zabudsky (6) berichtete über die Ausscheidung eines

(1) Dingl. pol. J. **245**, 293. — (2) Chem. Centr. 1882, 733 (Ausz.). — (3) Dingl. pol. J. **246**, 241 (Ausz.). — (4) Chem. Centr. 1882, 766 (Ausz.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 592 (Ausz.). — (6) Dingl. pol. J. **246**, 287 (Ausz.).

Kohlehydrats aus *Gufseisen* bei Zersetzung des letzteren durch Kupferchlorid. — Die *Phosphorbestimmung* im *Eisen* nach N. H. Muhlenberg und Th. M. Drown (1) bietet nichts Neues. — Die im Laboratorium der Joliet Steel Company üblichen Untersuchungsmethoden des *Stahls* auf *Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor* und *Mangan* wurden von F. A. Emmerton (2) beschrieben. — B. Wright (3) ermittelt den *Phosphorgehalt* des *Stahls* dadurch, dafs Er den durch Molybdänlösung erhaltenen Niederschlag in Ammoniak löst, die Molybdänsäure mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5 bis 10 g Zink reducirt und dann mit Kaliumpermanganat titrirt. Aus der gefundenen Molybdänsäure wird der Phosphorgehalt berechnet, welcher nach Ihm 1,54 Proc. vom Gehalte der Molybdänsäure beträgt.

J. B. Mackintosh (4) machte ebenfalls Angaben über *Stahlanalyse.*

F. Watts (5) bestimmt den *Gesammtkohlenstoff* im *Eisen* und *Stahl*, indem Er nach Wöhler eine gewogene Menge des zu untersuchenden Materials im Chlorstrom erhitzt und nach völliger Verflüchtigung des Eisenchlorids den im Schiffchen gebliebenen Rückstand in einer anderen Röhre mit Sauerstoff verbrennt. Zur Bestimmung des *Siliciums* erhitzt Er ebenfalls die gewogene, in ein völlig trockenes Verbrennungsrohr gebrachte Substanz im Chlorstrom und leitet das Siliciumchlorid, wie diefs bereits von Th. M. Drown und P. W. Shimer (6) angegeben ist, in Wasser. Nach Beendigung des Processes wird das vorgelegte Wasser zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwas Salzsäure aufgenommen, filtrirt, ausgewaschen und als Kieselsäure bestimmt. Der bei der Verbrennung im Schiffchen gebliebene Räckstand wird auf ein gewogenes Filter gebracht, durch Auswaschen mit heifsem Wasser von schwer flüchtigen Chloriden (Manganchlorür) befreit, getrocknet und gewogen. Nach Abzug des früher bestimmten Gesammtkohlen-

(1) Dingl. pol. J. **246**, 237 (Ausz.). — (2) Daselbst **246**, 238. — (3) Daselbst **246**, 238. — (4) Dingl. pol. J. **246**, 240 (Ausz.). — (5) Chem. News **45**, 279. — (6) JB. f. 1880, 1169; f. 1881, 1177.

stoffs erhält man so die Gewichtsmenge der *Schlacke*. Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, daſs ein Gemenge von Schlacke und Graphit beim Erhitzen im Chlorstrom keinen Gewichtsverlust erleidet, daſs also keine Umsetzung in Kohlenoxyd und Silicium stattfindet.

W. Diehl (1) findet die maſsanalytische Bestimmung von *Hyperoxyden* (Weldonschlamm, Manganoxydoxydul, Pyrolusit, Mennige) und von *Dichromaten* durch Digestion mit Salzsäure und Jodkalium und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit eben so genau und rascher ausführbar, als Bunsen's Destillationsmethode.

B. Reinitzer (2) hat das Verhalten der *Acetate* des *Chroms, Eisens* und *Aluminiums* untersucht. *Chromacetat* stellte Er durch Umsetzung von Chromsulfat mit Bleiacetatlösung, Ausfällung des überschüssigen Blei's mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der durch Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung dar; *Ferriacetat* durch Auflösen des durch Ammon kalt gefällten und mit heiſsem Wasser gewaschenen Ferrihydroxyds in heiſser Essigsäure (die erhaltene Lösung zeigte sich vollständig ammoniakfrei); *Aluminiumacetat* durch Umsetzung reinen Aluminiumsulfats mit Bleiacetat und Entfernung des überschüssigen Blei's durch Schwefelwasserstoff. Das reine Chromacetat und eben so eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Chromsulfat- oder Chromchloridlösung scheidet niemals beim Kochen einen Niederschlag ab. Bei kurzem Kochen nimmt die Lösung nach der Abkühlung eine violette Farbe an und wird dann durch Alkalien, Schwefelammon, phosphors. Natron oder kohlens. Baryt in der Kälte nicht mehr gefällt, sondern nach längerem Stehen in Gallerten verwandelt. Eine von anderen Salzen völlig freie Eisenacetatlösung kann ebenfalls stundenlang erhitzt werden, ohne daſs eine Fällung von basischem Ferriacetat eintritt. Setzt man aber ein anderes Salz, besonders ein Alkaliacetat hinzu, so fällt

(1) Dingl. pol. J. **246**, 196. — (2) Wien. Acad. (2. Abth.) **85**, 808; Monit. scientif. [3] **12**, 941.

schon beim ersten Aufsieden das ganze Eisen aus. Aluminiumacetatlösung scheidet bei gewisser Concentration ein basisches Acetat als pulverigen Niederschlag ab, kann aber bei Ersatz des verdampfenden Wassers stundenlang ohne Fällung gekocht werden. Bemerkenswerth ist, dafs eine *violette* Chromacetatlösung ihre Passivität gegen Fällungsmittel auf Eisen- und Aluminiumacetat überträgt, so dafs die auf Ausfällung des Eisens und der Thonerde in Form von basischen Acetaten beruhende Trennungsmethode bei Gegenwart von Chromoxydsalzen ihre Anwendbarkeit völlig verliert.

Auf eine Abhandlung von Th. M. Drown und P. W. Shimer (1) über die Analyse von *Eisenerzen*, welche *Phosphorsäure* und *Titansäure* enthalten, kann hier nur verwiesen werden.

Zur Trennung von *Aluminium* und *Titansäure* von grofsen Mengen *Eisen* löst A. Guyard (H. Tamm) (2) das Gemenge der im gewöhnlichen Gang der Analyse erhaltenen Oxyde in concentrirter Salzsäure, reducirt das Eisen durch Natriumhyposulfit, neutralisirt die Lösung theilweise mit Ammoniak, zuletzt mit Soda und fällt mit einem leichten Ueberschufs von Cyankalium. Das Eisen löst sich vollständig beim Kochen als Ferrocyankalium, Aluminium und Titansäure bleiben ungelöst zurück.

E. Wiegand (3) unterwirft die von Pisani (4) angegebene Bestimmung von *Titansäure* neben *Eisen* einer für diese Methode nicht günstigen Kritik. Nach Ihm wird durch Reduction mit Zink in saurer Lösung aus Titansäure kein reines Titanoxyd, überhaupt kein Endproduct von constanter Zusammensetzung erhalten. Infolge dessen ergab Ihm die nachfolgende Titrirung mit übermangans. Kali wechselnde Mengen, 94,6 bis 99,4 Proc. der angewandten, aus Rutil dargestellten Titansäure, zurück. Auch bestreitet Er die Behauptung Pisani's, dafs das Eisenoxydul durch Chamäleon erst nach vollständiger Oxydation des Titanoxyds zu Titansäure angegriffen werde. Er

(1) Am. Chem. J. **4**, 1; Dingl. pol. J. **246**, 238 (Ausz.). — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 784. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 510. — (4) JB. f. 1864, 705.

findet im Gegentheil, daſs Titansesquioxyd und Eisenoxyd neben einander in Lösung existiren können.

P. T. Austen und F. A. Wilber (1) schlieſsen zur Bestimmung der *Titansäure* die titanhaltigen Erze durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten und -nitraten auf, machen die Kieselsäure durch Eindampfen der wässerigen Lösung mit Salzsäure unlöslich, nehmen den Rückstand in Salzsäure und Wasser auf und verdünnen, ohne zu filtriren, auf 400 bis 500 ccm. Durch Zusatz von schwefliger Säure und 50 bis 60 ccm Essigsäure wird die Titansäure gefällt und von der Kieselsäure durch Behandlung mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure befreit. Enthielt das Erz Phosphate, so ist der Titansäure noch Eisen und Phosphorsäure beigemengt. Sie wird in diesem Falle durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Ausziehen mit Wasser von Phosphorsäure befreit und der Rückstand mit etwas Natriumdisulfat geschmolzen. Aus der Lösung wird die Titansäure nochmals durch Reduction gefällt.

A. Weller (2) hat die von Schönn (3) angegebene Reaction, welche *Titansäure* mit neutralem *Wasserstoffsuperoxyd* giebt, näher studirt und für eine *quantitative Bestimmung* des *Titans* verwandt. Die Reaction ist so empfindlich, daſs 1 ccm einer schwefels. Lösung von Titansäure bei einem Gehalte von 1 mg der letzteren eine orangerothe, bei einem Gehalte von 0,1 mg eine hellgelbe Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd geben. Erst bei einem Gehalte von 0,02 mg ist der Eintritt einer Färbung nicht mehr sicher zu erkennen. *Tantalsäure*, *Niobsäure* und *Zirkonsäure* geben keine Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd. Nur *Vanadinsäure* und *Molybdänsäure* verhalten sich ähnlich wie Titansäure. Diese Säuren dürfen daher eben so wie Chromsäure nicht zugegen sein. Die auf diese Reaction begründete colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Titans erfordert eine Normallösung von 0,0001 bis 0,00005 g Titansäuregehalt in 1 ccm. Eine Flüssigkeitsschicht dieser Nor-

(1) Am. Chem. J. 4, 211. — (2) Ber. 1882, 2592. — (3) JB. f. 1878, 901.

mallösung wird mit einer gleich dicken Schicht der zu untersuchenden, mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung in einem geeigneten Apparat verglichen und zu der letzteren so viel Wasser aus einer Bürette zugesetzt, bis die Färbung eine gleiche ist. Aus dem bekannten Gehalte der Vergleichslösung, so wie aus der Menge angewandter Probeflüssigkeit und zugesetzten Wassers ergiebt sich der Gehalt an Titansäure. Ueberschüssiges Wasserstoffsuperoxyd oder Schwefelsäure üben, wenn der Ueberschufs nicht ein sehr grofser ist, keinen nachtheiligen Einflufs auf die Bestimmung aus. Von Wichtigkeit ist es, auf diese Art eine Bestimmung des Titans neben dem Zirkon, so wie neben Tantal und Niob ausführen zu können.

A. Jorissen (1) verfährt zur Abscheidung kleiner Mengen von *Nickel* bei Anwesenheit von *Kobalt* derart, dafs Er beide mittelst Natronlauge und Brom als Oxydhydrate fällt, darauf mit 1 bis 2 ccm Cyankaliumlösung schüttelt und filtrirt. Das in Lösung gegangene Nickel dampft Er unter Zusatz von Königswasser ab und weist es im Abdampfungsrückstande durch die bekannten Reactionen nach. Hat man ein Gemenge von sehr viel Nickel mit wenig Kobalt, so geht letzteres ebenfalls in Lösung.

A. Guyard (H. Tamm) (2) bestimmt *Nickel* durch Glühen des Sulfids mit Schwefelblumen im Porcellantiegel, wobei sich nach Ihm ein unveränderliches *Disulfid* NiS_2 bildet.

Derselbe (3) schlägt als neue *Bestimmungsmethode* des *Zinks* und zugleich als *Trennung* desselben von *Kalk, Magnesia, Mangan, Kupfer, Nickel* und *Kobalt* vor, das rohe Ammoniumsulfocarbonat, welches man durch mehrtägige Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff erhält, als Fällungsmittel zu benutzen. Die Temperatur der zinkhaltigen Lösung soll dabei 66 bis 80° betragen. Der körnige Niederschlag des Zinksulfocarbonats ist nach Ihm völlig unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, läfst sich leicht aus-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 208; Chem. News **45**, 240. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 782. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 778.

waschen und geht beim Trocknen bei 110° völlig in Zinksulfid über. Beleganalysen werden nicht veröffentlicht. — Derselbe (1) will *Zink* in alkalischer Lösung mit *Cyankaliumlösung* titriren, unter Zusatz einer bestimmten Menge von ammoniakalischer Kupferlösung bekannten Gehalts, welche erst entfärbt wird, nachdem die Einwirkung des Cyankaliums auf das Zink vollendet ist.

R. W. Mahon (2) bemerkt, daſs die volumetrische Bestimmung des *Zinks* durch Titriren mit *Ferrocyankalium* (3) nicht zulässig sei bei Anwesenheit von Mangan, da auch dieses, entgegen den früheren Angaben Fahlberg's (3), aus seiner salzs. Lösung durch Kaliumferrocyanid gefällt würde. Das Zink muſs in diesem Falle zunächst durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff aus stark essigs. Lösung vom Mangan getrennt werden.

M. Schröder (4) empfiehlt als *Indicator* bei der *Titrirung* des *Zinks* durch Schwefelnatrium statt des Blei- oder Kobaltpapiers das empfindlichere und durch Schwefelzink nicht veränderliche *Thalliumpapier*.

A. Millot (5) verfährt zur *elektrolytischen Bestimmung* von *Zink* in Erzen folgendermaſsen : 2,5 g des Erzes werden in 50 ccm Salzsäure gelöst, die Kieselsäure durch Eindampfen, Eisen, Blei und Kalk durch Fällung mit 100 ccm Ammoniak und 5 ccm kohlens. Ammoniak abgeschieden, ein aliquoter Theil des Filtrates, welcher etwa 0,2 bis 0,3 g Zink entspricht, mit 1 g Cyankalium versetzt (6) und der galvanische Strom von zwei Bunsen'schen Elementen durchgeleitet. Er benutzt dazu die Anordnung von Riche (7). Zur vollständigen Fällung sind 9 bis 10 Stunden erforderlich.

Lecoq de Boisbaudran (8) findet die Abscheidung des

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 779. — (2) Am. Chem. J. **4**, 53. — (3) Vgl. Fahlberg, JB. f. 1874, 988. — (4) Ber. 1882, 262 (Ausz.). — (5) Bull. soc. chim. [2] **37**, 339. — (6) F. Beilstein und L. Jawein, JB. f. 1879, 1052. — (7) Vgl. diesen JB. (Apparate). — (8) Compt. rend. **94**, 1154; Chem. News **45**, 207; vgl. JB. f. 1881, 221.

Galliums (1) mit Hülfe der Carbonate von Baryum oder Calcium nicht vortheilhaft, da im ersten Falle etwas Zink mitgefällt würde, im zweiten die vollständige Entfernung des Kalks Schwierigkeiten bereite. Besser ist die Anwendung von Kupferoxydhydrat oder von Kupfer und Kupferoxydul in der Wärme und die nachherige Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus stark saurer Lösung. Metallisches Cadmium fällt eine Lösung von Galliumchlorid unvollständig. Eine Vergleichung (2) der verschiedenen Methoden zur Abscheidung des Galliums ergab, dafs durch metallisches Zink, Kupferoxydhydrat oder die vereinigte Einwirkung von Kupfer und Kupferoxydul noch $^1/_6$ mg Gallium aus 1 Liter Flüssigkeit mit Leichtigkeit abgeschieden wird. Die Empfindlichkeit der Abscheidung mit Schwefelarsen ist vielleicht etwas geringer; Mangansulfid ist noch etwas weniger empfindlich. Gelbes Blutlaugensalz fällt das Gallium noch bei einer Verdünnung von 1 : 205000. Die Abscheidung durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak giebt Verluste von 1 bis 1,5 mg pro Liter; eine vorhergehende Ausfällung durch Calciumcarbonat, Lösen in Salzsäure und Kochen mit überschüssigem Ammoniak erhöht den Verlust ein wenig. Die Trennung von den Alkalien und alkalischen Erden wird durch Fällung der salzs. Lösung mit Ammoniak und Kochen bis zur schwach sauren Reaction bewirkt. Aus dem Filtrat können noch Spuren von Gallium durch Behandlung mit Kupferoxydhydrat, Lösen des Niederschlages in Salzsäure, Beseitigung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und abermalige Ausfällung mit Ammoniak gewonnen werden. Von *Thonerde*, *Chrom* und von *Beryllium* (3) wird Gallium am bequemsten durch gelbes Blutlaugensalz in stark salzs. Lösung getrennt. Sind bei grofsen Quantitäten der ersteren nur geringe Mengen Gallium vorhanden, so werden dieselben durch Schwefelarsen gefällt, mit letzterem wieder in Lösung gebracht und mittelst Schwefelwasserstoff vom Arsen getrennt. Zur

(1) JB. f. 1877, 1064. — (2) Compt. rend. **94**, 1227; Chem. News **45**, 228. — (3) Compt. rend. **94**, 1439.

Scheidung von *Cer*, *Lanthan*, *Didym*, *Samarium*, *Yttrium*, *Erbium*, *Holmium*, *Thulium* und *Thorium* verwendet Er caustisches Kali, gelbes Blutlaugensalz und Schwefelarsen. Von *Eisen* kann Gallium durch Ausfällung des ersteren mit Aetzkali in der Hitze getrennt werden, doch muſs die Operation vier- bis fünfmal wiederholt werden, da ein kleiner Theil des Galliums durch das Eisenoxyd mitgerissen wird; bei groſsen Mengen von Eisen geht am besten eine Abscheidung des Galliums durch Kupfer und Kupferoxydul voran. Die erwähnten Methoden sind eben so anwendbar auf die Scheidung des Galliums von *Zirkon*, *Mangan* und *Zink* (1), von *Kobalt*, *Nickel*, *Thallium* (2), *Indium*, *Cadmium* (3), *Uran*, *Blei* (4). Wegen der jedesmal anzuwendenden Vorsichtsmaſsregeln muſs auf das Original verwiesen werden. Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, namentlich *Zinn* und *Antimon* (5), eben so *Wismuth*, *Kupfer*, *Quecksilber* (6) werden am besten durch dieses Reagens von Gallium getrennt. Eben so lassen sich *Silber*, *Gold*, *Palladium* und *Platin* (7) durch Schwefelwasserstoff, oder auch durch andere bekannte Abscheidungsmethoden (Silber mittelst Salzsäure, Gold durch Reduction mit schwefliger Säure oder Kupfer, Palladium durch Kupfer, weniger gut durch Zink) von Gallium trennen.

M. M. Pattison Muir und C. E. Bobbs (8) benutzen die Fällung des *Wismuths* durch neutrales Kaliumoxalat (9) zu einer *volumetrischen Bestimmung* des ersteren. Sie lösen das Wismuth in Salpetersäure, dampfen den gröſsten Theil der freien Säure ab, fügen einen Ueberschuſs von Eisessig hinzu, dann etwa die doppelte Menge Kaliumoxalat als Wismuthoxydul in Lösung ist, filtriren nach dem Durchschütteln und Absetzen

(1) Compt. rend. **94**, 1625; Chem. News **46**, 8. — (2) Compt. rend. **95**, 157; Chem. News **46**, 69. — (3) Compt. rend. **95**, 410; Chem. News **46**, 152. — (4) Compt. rend. **95**, 503; Chem. News **46**, 165. — (5) Compt. rend. **95**, 703; Chem. News **46**, 211. — (6) Compt. rend. **95**, 1192. — (7) Compt. rend. **95**, 1332. — (8) Chem. Soc. J. **41**, 1. — (9) Vgl. P. Muir, JB. f. 1878, 1068 und M. A. v. Reis, JB. f. 1881, 1154.

des Niederschlages und bestimmen das überschüssige Oxalat durch Titrirung mit Permanganat.

N. Saidemann (1) weist *Blei* in der Verzinnung des Weifsblechs nach, indem Er verdünnte Salpetersäure aufgiefst und die Lösung nach einigen Minuten mit Jodkalium prüft. — Haswell's *volumetrische Bestimmung* des *Blei's* mit Kaliumpermanganat (2) wird von H. v. Jüptner (3) empfohlen. — Buisson (4) gründet eine *volumetrische Bestimmung* des *Blei's* auf seine Fällbarkeit durch Kaliumdichromat (5). Das überschüssig zugesetzte Chromat erfährt Er durch Zersetzung mit Jodkalium in Gegenwart von Schwefelsäure und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit.

Die *elektrolytische Fällung* des *Blei's* nach Keith's Verfahren hat nach Hampe (6) wenig Aussicht auf technische Verwendung.

J. Löwe (7) bespricht die analytische Untersuchung des im Handel vorkommenden gediegenen *Kupfers*, insbesondere den Nachweis und die Bestimmung von *Arsen*, *Schwefel* und *Phosphor*, welchen Elementen man vornehmlich einen schädlichen Einflufs auf die Geschmeidigkeit des Kupfers zuschreibt. Er behandelt zur Analyse 15 bis 18 g des Metalls mit Salpetersäure und findet im Rückstande, wenn überschüssiges Blei vorhanden ist, den gesammten Schwefel als schwefels. Blei, welches durch unterschwefligs. Natron ausgezogen werden kann. Ist in der Lösung noch freie Schwefelsäure vorhanden, so wird dieselbe nach Ausfällung des Silbers durch Zusatz von salpeters. Baryum als schwefels. Baryt niedergeschlagen (8). Das kupferhaltige Filtrat dampft Er mit Schwefelsäure ab, bis alle Sal-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 267. — (2) JB. f. 1881, 1192. — (3) Chem. Centr. 1882, 58 (Ausz.). — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 532. — (5) Aehnlich wie Schmidt, JB. f. 1881, 1192. — (6) Chem. Centr. 1882, 519 (Ausz.). — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 516. — (8) Auf grofse Genauigkeit kann wohl diese Art der Schwefelbestimmung bei der Löslichkeit des schwefels. Blei's in Salpetersäure und der Mifslichkeit, schwefels. Baryt aus einer Lösung zu fällen, welche Salpetersäure enthält, keinen Anspruch machen. (E.)

petersäure verjagt ist, nimmt mit heifsem Wasser auf, filtrirt und zieht den getrockneten und gewogenen Rückstand wieder mit einer Lösung von unterschwefligs. Natrium aus; der durch Differenzwägung ermittelte Verlust ist Bleisulfat und wird auf Blei berechnet; letzteres kann auch aus seiner Lösung in unterschwefligs. Natrium als Schwefelblei direct gefällt werden. Das Arsen schlägt Er nach Entfernung der durch Ammoniak fällbaren Metalle (Eisen, Mangan, Wismuth) als arsens. Ammoniakmagnesia nieder, da Er die Trennung des Arsens vom Kupfer durch Schwefelkalium dann für ungenau hält, wenn sehr grofse Mengen von Kupfer vorhanden sind. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure ist dieselbe ebenfalls durch schwefels. Ammoniakmagnesia gefällt worden und wird sie von dem Arsen durch Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Behandeln mit Schwefelwasserstoff getrennt. Zur Bestimmung des Procentgehaltes des Kupfers verwendet Er einen aliquoten Theil des kupferhaltigen ammoniakalischen Filtrates, der Rest dient Ihm zum Nachweis von etwa vorhandenem Zink, Nickel oder Kobalt. Die für die Ermittelung des Kupferoxydulgehaltes im Kupfer vorgeschlagenen Methoden hält Er nicht für zuverlässig.

A. Guyard (H. Tamm) (1) bemerkt, dafs bei der Bestimmung von *Kupfer* als *Sulfür* nach der Methode von Ulrici (2) nicht, wie Dieser angiebt, die Verbindung $Cu_2S . CuO$, sondern ein Gemisch aus wechselnden Verhältnissen von Cu_2S und Cu_2O entstehe.

P. Casamajor (3) modificirte die *Titrirung* des *Kupfers* mit *Natriumsulfid* nach Pelouze in der Weise, dafs Er an Stelle des Ammoniaks eine Lösung von weins. Alkali in Natronlauge (4) zu der Kupferlösung fügt, bis die Flüssigkeit tief blau gefärbt ist, dann fast bis zum Sieden erhitzt und mit titrirter Natriumsulfidlösung versetzt. Der braune Niederschlag setzt sich beim Umrühren gut ab, es wird mit dem Zusatz fort-

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 782. — (2) JB. f. 1869, 898. — (3) Chem. News **45**, 167; Ann. chim. phys. [5] **26**, 141. — (4) 173 g Seignettesalz in 480 ccm Natronlauge vom spec. Gewicht1 ,14 gelöst und zum Liter aufgefüllt.

gefahren, bis ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr hervorruft. 1 g Kupfer in 30000 ccm giebt bei Zusatz von Natriumsulfid noch eine deutliche Trübung. Genau in derselben Weise läfst sich *Blei* titriren. Von anderen Metallen wird Blei als Sulfat getrennt und in dem weins. Alkali gelöst, während Kupfer als Rhodanür oder auch als Kupferoxydul (durch Traubenzucker) abgeschieden, in Salpetersäure gelöst und mit alkalischen Tartratlösung versetzt werden kann. Die Methode läfst sich daher auch zur Bestimmung von *Schwefelsäure* oder von *Zucker* verwenden.

Eine Beschreibung (1) der volumetrischen Bestimmung von *Kupfer, Eisen* und *Antimon* nach dem Verfahren von M. F. Weil (2) bietet nichts Neues.

A. Orlowski (3) weist *Kupferoxydul* neben *Kupferoxyd* und anderen Metalloxyden durch Kochen der sauren Lösung mit etwas *Schwefelmilch* nach. Ein Uebergang der gelben Farbe des Schwefels in Schwarz zeigt die Gegenwart von Kupferoxydul in der Lösung an. Es genügt auch, die Lösung in der Kälte mit einem Stück Schwefel zu versetzen und 10 bis 12 Stunden stehen zu lassen.

R. Fresenius (4) theilt einen analytischen Gang zur Bestimmung der im *Werkkupfer* (5) enthaltenen fremden Metalle mit, welcher eine wiederholte Auswaschung grofser Mengen von Schwefelkupfer umgeht. 100 g des Kupfers werden mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht behandelt; der getrocknete Rückstand wird mit Schwefelleber geschmolzen und auf Silber, Blei, Wismuth, Antimon, Zinn, Arsen und Gold in gewöhnlicher Weise weiter untersucht. Die Hälfte der erhaltenen salpeters. Lösung wird nach Fällung von Silber und von Blei in vier Portionen mit Schwefelwasserstoff behandelt und mit dem Schwefelkupfer in eine etwa 6 Liter haltende Flasche über-

(1) Chem. News **46**, 284. — (2) JB. f. 1870, 1006; f. 1878, 1065. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 215; vgl. A. Orlowsky, JB. f. 1881, 1192. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 229; Dingl. pol. J. **244**, 301 (Ausz.). — (5) Vgl. W. Hampe, JB. f. 1875, 1009.

gespült. Man wägt die Lösung unter Abzug des aus dem Kupfer berechneten Schwefelkupfers, zieht die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit so weit als möglich ab und ermittelt auch ihr Gewicht. Sie dient zur Bestimmung von Eisen, Nickel, Kobalt und Zink. Der im Kolben gebliebene Niederschlag wird dann stark alkalisch gemacht und mit Zweifach-Schwefelnatrium behandelt. Das gelöste Schwefelantimon und Schwefelarsen wird wieder in einer gewogenen Menge der abgehobenen Flüssigkeit bestimmt und vom Theil auf das Ganze berechnet. Jetzt erst wird das Schwefelkupfer abfiltrirt, mit schwefelalkalihaltigem Wasser gewaschen, in Salzsäure und Salpetersäure gelöst und mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft. Beim Behandeln mit Wasser bleibt basisches Chlorwismuth unlöslich zurück, welches in Salzsäure gelöst und in bekannter Weise bestimmt wird. Um auf schweflige Säure im Werkkupfer zu prüfen, versetzt man 400 ccm der ursprünglichen Lösung mit salpeters. Baryt und läfst zur Absetzung eines Niederschlages von schwefels. Baryt längere Zeit stehen. Weitere 400 ccm dienen zur Bestimmung des Phosphorgehaltes. Die Phosphorsäure wird nach Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff nach demselben Princip bestimmt, wie das Arsen, Antimon, Eisen u. s. w.

J. Pattinson (1) löst zur *Bestimmung* des *Arsens im Kupfer* letzteres in Salpetersäure, neutralisirt mit Natronlauge und fügt dann weiter unter gutem Umrühren von einer sehr verdünnten Natronlauge so viel hinzu, dafs die Menge des Natrons dem doppelten Gewicht des erwarteten Arsens entspricht. Diese Fällung enthält das ganze Arsen als Kupferarsenat; durch Lösen in Salzsäure, Zugabe von Ammoniak und Magnesiamixtur wird die Arsensäure als arsens. Ammoniakmagnesia bestimmt. Bei Anwesenheit von Phosphor in dem Kupfer geht die Phosphorsäure ebenfalls in den Niederschlagund mufs von dem Arsen durch Schwefelwasserstoff getrennt werden.

E. Drechsel (2) hat eine Notiz über die Löslichkeit des *Quecksilberchlorürs* in *salpeters. Quecksilberoxyd* veröffentlicht.

(1) Chem. News 45, 136. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 111 (Ausz.).

M. Pattison Muir (1) findet *Zinn* neben *Antimon* auf, indem Er die Sulfide in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung verdünnt und wenigstens 10 Minuten mit Kupferdrehspähnen kocht. Das aus dem Chlorid hierdurch reducirte Zinnchlorür wird durch Quecksilberchlorid nachgewiesen.

Derselbe (2) betrachtet die Einwirkung von *schwefliger Säure* auf eine kochende Lösung von *Zinnchlorür*, welches hierbei unter Schwefelabscheidung in Zinnchlorid übergeht, als eine *oxydirende* Wirkung der ersteren und macht auf die Wichtigkeit dieser Reaction für die Trennung von *Arsen* und *Zinn* aufmerksam.

A. Ditte (3) giebt in Verfolgung Seiner Studien (4) über das Verhalten von *Zinnoxydul* einige charakteristische Reactionen der Zinnoxydulsalze an. Gieſst man Silbernitrat in überschüssiges Zinnoxydulnitrat, so bildet sich ein weiſser Niederschlag von der Zusammensetzung $Sn_5O_{10} . Ag_2O + 7 aq$; beim Verweilen in der Mutterlauge wird er unter Verlust von 4aq roth. Dieses *Silbermetastannat* ist unlöslich in Ammoniak, löslich in verdünnter Salpetersäure und explodirt beim Erhitzen unter Bildung von unlöslichem zinns. Silber. Mit überschüssigem Silbernitrat giebt ein Zinnoxydulsalz dagegen einen dunkelrothen Niederschlag von der Zusammensetzung $SnO_2 . Ag_2O + 2 aq$. Trägt man endlich in eine sehr verdünnte Lösung von Zinnnitrat allmählich Silbernitrat bis zum Ueberschusse ein, so bildet sich eine purpurrothe Verbindung, welcher Er die Formel $5 SnO_2 . Ag_4O . 2(SnO_2 . Ag_2O) + n aq$ giebt. Durch diese Reaction läſst sich noch 0,001 g Zinnchlorür in 1 Liter Wasser *nachweisen*. Aehnlich wie Silbernitrat verhalten sich Platinchlorür und Palladiumnitrat gegen Zinnoxydulsalze.

P. T. Austen (5) macht die Bemerkung, daſs aus einer Lösung von *zinns. Natrium* durch Säuren Zinnoxydhydrat (Zinnsäure), durch Einleiten von Kohlensäure oder Kochen mit doppeltkohlens. Natrium Zinnoxyd ausgefällt wird.

(1) Chem. News **45**, 69. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 783. — (3) Compt. rend. **94**, 1114. — (4) Siehe diesen JB. S. 343 f. — (5) Am. Chem. J. **4**, 285; Chem. News **46**, 286.

J. Krutwig (1) bedient sich zum qualitativen und quantitativen Nachweis von geringen *Silbermengen* im *Bleiglanz* auf nassem Wege einer bereits von Wöhler beobachteten Reaction, welche in der Bildung eines gelben Niederschlages beim Versetzen einer Mischung von Blei- und Silbersalzlösung mit Natronlauge besteht. Nach Seinen Analysen hat dieser Niederschlag die Zusammensetzung $PbO_2Ag_2 . 2H_2O$ und Er betrachtet ihn hiernach als *Silberplumbit*. Um das Silber im Bleiglanz zu ermitteln, schließt Er 20 bis 25 g Bleierz mit einem Gemisch von Weinstein, Soda und Borax auf, löst in Salpetersäure und versetzt mit überschüssiger Natronlauge. Der gebildete Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und das Silbersalz entweder mit Ammoniak ausgezogen, oder der Niederschlag direct in Salpetersäure gelöst und mit Natronlauge versetzt, um den charakteristischen gelben Niederschlag zu erhalten. Zur quantitativen Bestimmung fällt man das Silber aus der Salpetersäurelösung, nach vorheriger Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure, als Chlorsilber. Das Chlorsilber wird als solches gewogen oder in Ammoniak gelöst und bei Gegenwart von Ammonsulfat der Elektrolyse unterworfen.

G. Palmieri (2) constatirte, daß eine ammoniakalische *Silber*lösung bei 40° durch *Glycerin* mit etwas Natronlauge und Alkohol oder Aether einen Silberspiegel abscheidet.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

A. Bernthsen (3) empfiehlt zur Darstellung von ganz luftfreier Kohlensäure, wie sie für volumetrische *Stickstoffbestimmungen* gebraucht wird, den Marmor in einer Flasche mit Wasser zu bedecken und mittelst der Wasserstrahlluftpumpe zu evacuiren. — S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (4)

(1) Ber. 1882, 307 und 1264. — (2) Gazz. chim. ital. 12, 206. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 63. — (4) Rec. Trav. chim. 1, 92.

bemerken dazu, dafs gemahlene, ausgewaschene und an der Luft getrocknete Kreide Ihnen mit Schwefelsäure ein luftfreies Gas gab.

W. Bettel (1) bedient sich zur Bestimmung des *Stickstoffs* als *Ammoniak* in Flüssigkeiten und festen Körpern einer Kupferflasche, in welcher die organischen Verbindungen, nach Reduction der Nitrate, mit Natronlauge zur Trockne destillirt, geglüht und zur Oxydation gebildeter Cyanide mit Permanganat behandelt werden.

C. Arnold (2) bespricht die Bestimmung des *Stickstoffs* als Ammoniak nach den Methoden von Ruffle (3) und von Guyard (Tamm) (4). Er findet, dafs nach beiden Methoden niemals die Gesammtmenge des als Oxyd vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt werde.

Auf die Besprechung einer Methode von W. L. Hiepe (5) zur Bestimmung kleiner Mengen *organischen Stickstoffs* sei verwiesen.

W. Demel (6) überdeckt schwer verbrennliche Substanzen bei der Elementaranalyse nach der Methode von F. Kopfer (7) im Schiffchen mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge ausgeglühten Platinmohrs.

Th. Weyl (8) reducirt zur Darstellung von *metallischem Kupfer* für die Elementaranalyse das Kupferoxyd nicht mit Wasserstoff, welcher nachher schwer aus dem Kupfer zu entfernen ist, sondern mit *Ameisensäure*; nach erfolgter Reduction leitet Er unter fortgesetztem Erhitzen einen starken Kohlensäurestrom über das Kupfer.

Eine Abhandlung von M. Gruber (9) über Liebig's Methode der *Harnstofftitrirung* und ihre Modificationen ist gröfstentheils polemischen Inhalts.

(1) Chem. News **45**, 38. — (2) Arch. Pharm. [3] **20**, 924. — (3) JB. f. 1881, 1195. — (4) Siehe diesen JB. S. 1268. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 136 (Ausz.). — (6) Ber. 1882, 604. — (7) JB. f. 1876, 958. — (8) Ber. 1882, 1139. — (9) Zeitschr. Biol. **17**, 95.

Th. G. Wormley (1) schrieb über die quantitative Bestimmung von *Harnstoff* durch *alkalische Hypochlorite* und *Hypobromite*. — C. Arnold (2) ist es nicht gelungen, nach E. Quinquaud's (3) Modification der *Harnstoffbestimmung* mittelst *unterbromigs. Natrons* gute oder gleichmäfsige Resultate zu erhalten. — Derselbe (4) hat, veranlafst durch die bereits besprochene Arbeit von F. A. Falck (5), untersucht, ob der Hüfner'sche (6) Apparat zur Bestimmung des *Harnstoffs* mit unterbromigs. Natron die gleich guten Resultate gäbe wie der von Falck verwandte Simpson'sche (7). Er mischte 5 ccm der Harnstofflösung mit 12,5 ccm Kalilauge von 1,48 spec. Gewicht und stellte die Bromlauge aus 100 ccm Kalilauge von 1,33 spec. Gewicht und 4,5 ccm Brom her. Ein gröfserer Bromgehalt erhöhte die Stickstoffentwicklung nicht. Erst bei Anwendung von nur einprocentigen Harnstofflösungen liefert der Hüfner-sche Apparat die gleich günstigen Resultate, wie sie Falck erhalten hat. Im Uebrigen werden Falck's Schlufsfolgerungen bestätigt, dafs die Hüfner'sche Methode für die Bestimmung des *Gesammtstickstoffs* im *Harn* nicht brauchbar ist. — Derselbe (8) bespricht die von Pflüger (9) angegebene Modification der Liebig'schen Titrirmethode des *Harnstoffs* mit *Mercurinitrat* und M. Gruber's (10) Einwurf einer falschen Correctur.

J. R. Duggan (11) ändert die *Harnstoffbestimmungsmethode* von W. Knop (12) in der Weise ab, dafs Er die Harnstofflösung mit 20 bis 30 ccm einer Lösung von 20 g Aetznatron in 100 ccm Wasser mischt und dann erst das Brom (auf 20 ccm Natronlauge 1 ccm Brom) zusetzt. Er erzielt auf diese Weise eine vollständigere Zersetzung.

(1) Chem. News **45**, 27. — (2) Repert. anal. Chem. **2**, 4; Monit. scientif. [3] **12**, 403. — (3) JB. f. 1881, 1198. — (4) Arch. Pharm. [3] **20**, 356. — (5) JB. f. 1881, 1199. — (6) JB. f. 1871, 867. — (7) JB. f. 1877, 1097. — (8) Ber. 1882, 1589 (Ausz.). — (9) JB. f. 1880, 1205. — (10) Vgl. diesen JB. S. 1303. — (11) Am. Chem. J. **4**, 47. — (12) JB. f. 1870, 949; f. 1875, 925.

Worm Müller (1) hat über das Verhalten der *Harnsäure* gegen Kupferoxyd und Alkalien Versuche angestellt und findet, daſs eine stark mit Kalihydrat versetzte Lösung von Harnsäure im Stande ist, Kupferhydrat in Lösung zu halten und daſs 1 Mol. Harnsäure 2 Mol. Kupferoxyd zu Oxydul reduciren kann; bei Siedehitze ist die Reduction mit Fehling'scher Lösung, bei 60 bis 70° dagegen die Trommer'sche Probe genauer. — Derselbe (2) bestätigt (3), daſs das *Kreatinin* bei längerem Erhitzen Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt. Das Kupferoxydul bleibt jedoch in der Regel gelöst.

J. Weyl (4) weist *Kreatinin* an der rubinrothen Färbung nach, welche durch Vermischen mit einer sehr verdünnten Nitroprussidnatriumlösung und tropfenweisem Versetzen mit kohlens. Natron entsteht.

E. Mulder und H. J. Hamburger (5) beschrieben die Ausführung von *Halogenbestimmungen* in *organischen Verbindungen* durch Glühen mit Kalk. Bei der Analyse von Benzolhexachlorid ist Ihnen die Chlorbestimmung nur durch Zusatz von Kaliumnitrat zum Kalk gelungen.

Zum Nachweis von *Jodoform* wird Erhitzen mit einer alkalischen Resorcinlösung empfohlen (6); es tritt bei Anwesenheit von Jodoform eine durch Säuren verschwindende Rothfärbung ein.

O. Knublauch (7) erläuterte eine Vereinfachung der von Valentin (8) angegebenen Methode zur Bestimmung des *Schwefels* im *Leuchtgase*. Statt in einem Platinrohr führt Er die Verbrennung in einem Glasrohr aus, in welchem das Gas über etwa 1 g reinen und ausgeglühten Platinasbest geleitet wird. Die gebildete Schwefelsäure und schweflige Säure werden in zwei mit sehr verdünnter Kaliumcarbonatlösung beschickten Absorptionsgefäſsen absorbirt. Der Inhalt derselben wird nach

(1) Chem. Centr. 1882, 520 (Ausz.). — (2) Chem. Centr. 1882, 521 (Ausz.). — (3) Vgl. O. Loew, JB. f. 1878, 327. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 575 (Ausz.); vgl. E. Salkowski, JB. f. 1880, 1106. — (5) Rec. Trav. chim. **1**, 156. — (6) Chem. Centr. 1882, 315 (Ausz.). — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 335; Ber. 1882, 2397. — (8) JB. f. 1868, 849.

Beendigung der Verbrennung mit Chamäleonlösung oxydirt, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt. Zum Abmessen des für die Analyse angewendeten Gases dient ein aus Blech oder besser aus Glas gefertigtes gasometerartiges Gefäfs von bekanntem, etwa 20 Liter betragendem Inhalt. Aus demselben wird das Gas durch einen constanten Wasserdruck allmählich in das Verbrennungsrohr getrieben und hier mit dem fünf- bis sechsfachen Volum durchgesaugter Luft verbrannt. Die Bildung von ein wenig schwefliger Säure findet auch bei grofsem Luftüberschufs statt. Die Fehlergrenzen dieser Bestimmung sind 0,2 bis 0,3 g, wenn der Schwefelgehalt auf 10000 Liter Gas bezogen wird. Eine einfache Art der Berechnung sowie Beleganalysen sind in der Originalarbeit zu finden.

C. v. Than (1) machte Mittheilungen über die Bestimmung des *Leuchtgases*. Er hat die Grenzen für die *Explosionsfähigkeit* eines Gemisches von Leuchtgas und Luft ermittelt und findet, dafs von dem Leuchtgas von Budapest wenigstens 5 Proc., höchstens 29 Proc. erforderlich waren, um mit Luft eine durch die ganze Masse entzündliche Mischung zu bilden; die Explosion war am stärksten bei 15 bis 20 Proc. Gehalt an Leuchtgas. Er bespricht den für die Entdeckung ausströmenden Leuchtgases angewandten Ansell'schen Indicator (2) und findet denselben wegen seiner Unzuverlässigkeit für praktische Zwecke nicht brauchbar. Nach Ihm ist das sicherste Mittel, um eine stattfindende Gasausströmung zu erkennen, der Geruch, welcher schon bei einem Gehalte von 0,5 Proc. entschieden wahrnehmbar ist. Zur annähernden qualitativen Bestimmung des in der Luft enthaltenen Leuchtgases giebt Er ein auf Gasdiffusion beruhendes Instrument, das *Diffusometer* an. Er beschreibt sodann, wie man complicirte Gasleitungen durch Anbringung von Manometern so einrichten könne, dafs sich das Röhrensystem, welches eine Undichtigkeit enthält, schnell auffinden läfst. Um den Punkt der Ausströmung selbst ausfindig zu machen, ver-

(1) Ber. 1882, 2790. — (2) Chem. News 1867, 13 (in den JB. nicht übergegangen).

wendet Er an Stelle der unter Umständen gefährlichen Zündprobe das von Ihm zusammengestellte *Diffusioskop*.

A. H. Allen (1) bestimmt *Olefine* in *Kohlenwasserstoffgemengen* annähernd durch den Verbrauch an Brom, welches dieselben absorbiren.

G. Lunge (2) erörtert die *Analyse* von *Dynamiten* und hält, wenn es sich um directe Stickstoffbestimmung eines Kieselguhrdynamits handelt, den von W. Hempel (3) angegebenen Apparat für praktisch. Bei complicirteren Dynamiten, beispielsweise solchen, welche Cellulose oder Salpeter enthalten, isolirt Er zunächst das Nitroglycerin durch Extraction mit Aether und analysirt dieses in Seinem (4) Nitrometer.

F. Hefs (5) führt die Analyse der *Nitroglycerin-Sprengmittel* durch Extraction mit Aether oder Aetheralkohol, mit Wasser und mit Salzsäure aus. In eine ätherische Lösung gehen Nitrobenzol und eventuell Paraffin, Schwefel, Harz, Kampher hinein, bei Anwendung von Aetheralkohol auch Mono- und Dinitrocellulose, die sich durch Zusatz von Chloroform wieder ausfällen läfst. Die wässerige Lösung wird nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse auf Nitrate, Chlorate, Carbonate untersucht. Trinitrocellulose bleibt im Rückstand und kann auf mikroskopischem Wege erkannt und durch Kochen mit Schwefelnatriumlösung ausgezogen werden. Nach Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure (Lösung von kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia) bleiben Kieselguhr, Thon, Holz, Kohle u. s. w. zurück. Die Ausführung einer quantitativen Bestimmung von Nitroglycerin wird beschrieben und schliefslich hervorgehoben, dafs der Sprengwerth eines Dynamits durchaus nicht proportional dem Nitroglyceringehalt sei.

Frank Ogston (6) hat *gelbes Schwefelammonium* zum Nachweis von *Chloralhydrat* empfohlen, welches beim Erwärmen damit einen rothen Niederschlag giebt.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 588 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. **245**, 171. — (3) JB. f. 1881, 1201. — (4) JB. f. 1879, 1107. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 449 (Ausz.). — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 124 (Ausz.).

E. Schulze (1) hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt über die Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren *Ammoniaks* in *Pflanzenextracten* (2). Er findet die Anwendung des Azotometers für diesen Zweck nicht so beschränkt wie A. Morgen (3). Es müsse jedoch nach Sachsse's Vorschrift verfahren und die Differenz des aus dem Pflanzenextract direct und nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Stickstoffs als abgespaltenes Ammoniak berechnet werden. Allerdings werde *Asparagin* durch bromirte Natronlauge ein wenig angegriffen, aber der dadurch für die Stickstoffbestimmung der Amidogruppe entstehende, an und für sich nicht bedeutende Fehler werde durch eine ebenfalls erfolgende geringe Einwirkung auf die durch Kochen mit Salzsäure gebildete *Asparaginsäure* fast vollständig compensirt. Die Ammoniakbestimmung der aus etiolirten Lupinenkeimlingen gewonnenen Extracte sowie des Kartoffelsaftes mittelst des Azotometers stimmte mit den nach Schlösing's Methode (4) gewonnenen Resultaten annähernd überein. Weniger brauchbar ist die azometrische Methode bei Anwesenheit von *Glutamin*, da Glutaminsäure durch bromirte Natronlauge weit stärker angegriffen wird als Asparaginsäure und Controlversuche mit dem bisher nicht isolirten Glutamin unmöglich sind. Die Schlösing'sche Methode hat hier wieder den Nachtheil, daſs Kalkmilch auf das Glutamin, eben so wie auf Asparagin langsam zersetzend einwirkt und daher das in den Pflanzenextracten vorhandene Ammoniak schwer zu entfernen ist. Am besten werden aus den Pflanzenextracten die Peptone, Ammoniaksalze, Alkaloïde, Xanthinkörper u. s. w. durch Versetzen mit Phosphorwolframsäure gefällt. In Lösung bleiben auſser Asparagin und Glutamin die primären Amidosäuren, deren Gegenwart nicht nachtheilig ist, da sie durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert werden. In einem Nachtrage meldet Er die Auffindung von *Allantoïn* in Platanenblättern; da dieser Körper mit bromirter Natronlauge

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 1. — (2) Vgl. Sachsse, JB. f. 1872, 923. — (3) JB. f. 1881, 1234. — (4) Austreiben des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur durch Kalkmilch.

langsam Stickstoff entwickelt, würde er für die Bestimmung von Asparagin im Azotometer hinderlich sein.

Derselbe (1) hat ein Fällungsmittel für *Asparagin* in dem *salpeters. Quecksilberoxyd* gefunden. Der entstehende weiſse Niederschlag liefert mit Schwefelwasserstoff wieder Asparagin.

G. Dahm (2) hat Tafeln berechnet zur Ermittelung des *Alkoholgehaltes* geistiger Flüssigkeiten nach *Gewichtsprocenten* bei der Destillationsmethode.

G. Holzner (3) beschrieb die Bestimmung des *Alkoholgehaltes* gegohrener Flüssigkeiten mittelst der Destillationsmethode.

L. Marquardt (4) bestimmt *Fuselöl* im *Branntwein* durch Ausschütteln mit Chloroform, wiederholtes Waschen der so gewonnenen Chloroformlösung mit Wasser und Behandlung derselben mit einer Auflösung von 5 g Kaliumdichromat in 30 g Wasser und 2 g Schwefelsäure bei 85°. Die gebildete Valeriansäure wird mit Chloroform- und Wasserdämpfen überdestillirt, das Destillat mit Baryumcarbonat digerirt, eingeengt, filtrirt und in der einen Hälfte des zur Trockne abgedampften, mit Wasser und etwas Salpetersäure aufgenommenen Filtrates das gesammte Baryum, in der anderen die von partieller Oxydation des Chloroforms herrührende Salzsäure bestimmt. Das an Chlor gebundene Baryum, von der gefundenen Gesammtmenge des Baryums abgezogen, giebt den Barytgehalt der durch Oxydation entstandenen Fettsäuren (im Wesentlichen Valeriansäure) und läſst sich ohne beträchtlichen Fehler auf Amylalkohol berechnen. Aether an Stelle des Chloroforms zum Ausschütteln anzuwenden ist unzulässig; das Chloroform muſs für genauere Bestimmungen durch Behandlung mit einem Oxydationsgemisch aus 3,5 g Kaliumdichromat, 1,4 g Schwefelsäure und etwas Wasser bei 85°, Abdestilliren und Schütteln mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat gereinigt werden.

(1) Ber. 1882, 2855. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 485. — (3) Dingl. pol. J. **245**, 470. — (4) Ber. 1882, 1370, 1661.

Th. Morawski (1) setzt zur *Gehaltsbestimmung* des wässerigen *Glycerins* auf 2 bis 3 g Glycerin 50 bis 60 g Bleioxyd zu, dampft ein und erhitzt bis zum constanten Gewicht auf 130°. Die Zunahme des Gewichtes vom angewandten Bleioxyd zieht Er als den Glycerinrest $C_3H_6O_3$ in Rechnung.

J. Muter (2) bestimmt den Gehalt des *Glycerins* durch die Menge von Kupferoxyd, welche durch dasselbe bei Anwesenheit von überschüssigem Aetzkali in Lösung gehalten werden kann. Er versetzt 1 g des Glycerins mit 50 ccm starker Kalilauge (1 : 2) und so viel Kupfervitriollösung, bis sich ein bleibender Niederschlag absetzt. Ein aliquoter Theil der überstehenden blauen Flüssigkeit wird dann mit Salpetersäure angesäuert, mit Ammoniak wieder übersättigt und mit Cyankaliumlösung titrirt. Von dem verbrauchten Volumen ist die geringe Menge Cyankaliumlösung als Correction abzuziehen, welche mit denselben Reagentien ohne Glycerin verbraucht wird. Der Wirkungswerth der Cyankaliumlösung wird durch einen mit *reinem* Glycerin angestellten Versuch festgestellt.

Th. Chandelon (3) verwendet zur *volumetrischen Bestimmung* des *Phenols* an Stelle des Bromwassers (4) eine titrirte Lösung von Brom in Kalilauge, welche Er erhält durch Auflösen von 14 bis 15 g Aetzkali in 1 Liter Wasser, Zusatz von 10 g Brom und Verdünnen mit so viel Wasser, dafs 50 ccm 0,05 g Phenol entsprechen. Die Methode giebt im Durchschnitt 98,8 Proc. des Phenols und bietet den Vortheil, dafs die Lösung sich bei sorgfältiger Aufbewahrung monatelang unzersetzt hält und nicht wie das Bromwasser vor jeder Bestimmung neu titrirt werden mufs.

W. Bachmeyer (5) gründet einen Nachweis *organischer Säuren* im *Phenol* darauf, dafs ein wässeriger Auszug von Rothholz durch erstere dauernd entfärbt wird, während Phenol ohne Einwirkung ist und anorganische Säuren zwar zuerst auch ent-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 129 (Ausz.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 130 (Ausz.). — (3) Bull. soc. chim. [2] 38, 69. — (4) P. Giacosa, JB. f. 1881, 1204. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 548.

färbend wirken, bei reichlicherem Zusatz aber die rothe Farbe wieder hervortreten lassen.

Hammarsten und Rolbert (1) machen Mittheilungen über einige *Farbenreactionen* des *Thymols*. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht in Eisessiglösung eine rothviolette Färbung.

E. Schaer (2) berichtet über das Verhalten von *Benzoësäuren* verschiedenen Ursprungs gegen *Kaliumpermanganat* (3). Danach übt die officinelle, aus Benzoë sublimirte Benzoësäure (*flor. Benzoës*) eine stärker reducirende Wirkung aus als Harnbenzoësäure, Toluolbenzoësäure, oder die auf nassem Wege aus Siamharz, Bittermandelöl oder Sumatraharz abgeschiedene Säure, selbst wenn letzterer noch 10 Proc. Zimmtsäure zugesetzt wurde. 0,1 g der officinellen Säure in 5 ccm Wasser suspendirt entfärben Permanganatlösung (1 : 200) in saurer Lösung sofort, in alkalischer beim Erwärmen auf 100°.

C. Leuken (4) findet, daſs chemisch reine *Benzoësäure* durch alkalische Kaliumpermanganatlösung kaum angegriffen wird. *Vanillin* und *Salicylsäure* werden durch dieselbe vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

F. Jean (5) hat Seine früher (6) angegebene Methode der Bestimmung des *Tannins* und der *Oenogallussäure* im *Wein* modificirt.

F. Siemand (7) bringt bei der *Gerbstoffbestimmung* nach Löwenthal (8) eine Correction an, durch welche die Löslichkeit des gerbsauren Leimes in verdünnter Schwefelsäure in Betracht gezogen wird. Diese Löslichkeit bedingt einen Mehrverbrauch an Chamäleon beim Titriren des Leimfiltrates (zur Bestimmung der sogenannten *Nichtgerbsäure*); und zwar ist

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 576 (Ausz.). — (2) Arch. Pharm. [3] **20**, 425. — (3) Eine Zusammenstellung der neueren Literatur über die Prüfung von Benzoësäure findet sich Zeitschr. anal. Chem. 1882, 604. — (4) Arch. Pharm. [3] **20**, 518. — (5) Compt. rend. **94**, 735. — (6) JB. f. 1876, 1022; f. 1881, 1218. — (7) Dingl. pol. J. **244**, 391. — (8) JB. f. 1877, 1083; f. 1881, 1206.

dieser Mehrverbrauch um so größer, der gefundene Procentgehalt an Gerbsäure also um so niedriger, je weniger Gerbmaterial auf dasselbe Volumen abgekocht wird. Außerdem ist für die verschiedenen Gerbsäuren auch der Fehler ein anderer. Nach Seinen Versuchen sind von der für 25 ccm Leimfiltrat verbrauchten Chamäleonlösung abzuziehen :

Für die Abkochung von	Valoneamehl	1,06 ccm
„ „ „ „	Fichtenrinde	0,91 „
„ „ „ „	Eichenrinde	1,22 „
„ „ „ „	Sumachextract	0,95 „

Derselbe (1) beschäftigte sich behufs *Bestimmung* der *Gerbsäure* mit Ermittelung des Aequivalents von Tannin und von den gerbenden Stoffen anderer Gerbmaterialien gegen Oxalsäure und Eisen und beschrieb die Präparirung von *Hautblöße*, *leimgebendem Gewebe der Knochen* und von *Hornschläuchen*. Die beiden letzteren Substanzen werden zum Ausziehen der Gerbsäure aus Lösungen empfohlen. — A. Gawalowski (2) empfiehlt für die Bestimmung der *Gerbsäure* die von Fleck (3) ausgearbeitete, von Hager modificirte Methode.

H. Meyer (4) unterwirft die Methoden zur *quantitativen Bestimmung* der *Alkaloïde* der *Chinarinde* einer vergleichenden Kritik. Er selbst empfiehlt folgendes Verfahren. In einen tarirten Kolben bringt man 10 g des feinen Chinapulvers, 12 g frisch bereitetes Kalkhydrat und 180 ccm Alkohol von 90 Proc. und kocht eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Nach vollständigem Abkühlen bringt man das Gewicht des Kolbeninhalts durch Zusatz von 90procentigem Alkohol auf 190 g, schüttelt durch und filtrirt nach dem Absitzen 100 ccm ab. Da das spec. Gewicht dieses Extractes im Durchschnitt gleich 0,84 ist und 168 g Flüssigkeit verwendet wurden, so entsprechen diese 100 ccm (= 84 g) der Hälfte der Flüssigkeit, das heißt den Alkaloïden aus 5 g Chinarinde. Die Lösung wird jetzt in einer Schale mit 20 ccm 1procentiger Schwe-

(1) Dingl. pol. J. 246, 41, 183. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 552. — (3) JB. f. 1867, 863. — (4) Arch. Pharm. [3] 20, 722, 812.

felsäure erwärmt. Durch Verdunsten des Alkohols scheiden sich Chinovasäure, Chinovine und wachsartiges Fett ab. Die auf 10 ccm eingeengte Flüssigkeit wird mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, filtrirt, alkalisch gemacht und mit Chloroform so lange ausgezogen, als noch ein wägbarer Rückstand nach Verdunstung zurückbleibt. Das Chloroform wird aus einem Kölbchen abdestillirt, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. — Eine der Kalk-Alkohol-Auskochung vorhergehende Maceration mit verdünnter Schwefelsäure steigert das Resultat nicht. Die Methode von Prollius (1) hat Ihm keine befriedigenden Resultate geliefert, da die Extraction der Alkaloïde nach derselben nicht vollständig ist, während andererseits durch mitausgezogenes wachsartiges Fett das Endresultat bedeutend erhöht wird. Durch verdünnte Säuren [Methode von de Vrij (2), Hager (3)], oder ein Gemenge von Chloroform und Eisessig (Eykmann) werden die Alkaloïde aus der Rinde ebenfalls nicht vollständig extrahirt, während die Methode von Gunning (4) (Maceration mit starker Kalilauge, Extraction mit Amylalkohol) viel zu hohe Resultate giebt, da ebenso wie nach Prollius (1) Unreinigkeiten als Alkaloïde in Rechnung gebracht werden.

Flückiger's (5) Bestimmung des *Gesammt-Alkaloïdgehaltes* der *Chinarinden* beruht auf Extraction des mit Wasser aufgekochten und mit Kalkmilch eingedampften Chinarindenpulvers durch Aether in einem besonderen Extractionsapparate, Versetzen der ätherischen Lösung mit Salzsäure, Abdestilliren des Aethers, Filtriren und Fällen des Alkaloïds durch Natronlauge. Der abgepreſste Niederschlag wird vom Filter losgelöst, getrocknet und gewogen. — C. Schacht (6) wendet zum Ausziehen des Chinakalkes Weingeist an, während Er im Uebrigen in ähnlicher Weise wie Flückiger verfährt.

Die Methode von Prollius (7) zur Bestimmung des

(1) JB. f. 1881, 1208. — (2) JB. f. 1869, 940. — (3) Daselbst, 942. — (4) JB. f. 1870, 1028. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 467 (Ausz.). — (6) Daselbst 1882, 468. — (7) JB. f. 1881, 1208.

Alkaloïdgehaltes der *Chinarinde* wird von E. de Vrij (1) mit der Modification empfohlen, daſs Er 10 g der gepulverten Rinde mit 200 g der von Prollius empfohlenen Mischung aus 88 Thln. Aether, 8 Thln. Weingeist von 92 bis 95 Proc. und 4 Thln. Ammon von 10 Proc. 1 Stunde lang schüttelt, einen aliquoten Theil der abgegossenen Flüssigkeit verdampft, den Rückstand nochmals in Salzsäure löst, filtrirt, nach dem Versetzen mit Alkali durch Chloroform extrahirt und wiederum zur Trockne eindampft. — Eine ganz ähnliche Modification des Verfahrens von Prollius (2) *zur Bestimmung* der *Alkaloïde* in den *Chinarinden* wird von J. Biehl (3) angegeben: 20 g der feingepulverten Rinde werden mit 176 g Aether, 16 g Weingeist und 8 g Salmiakgeist 4 Stunden lang ausgezogen, die Lösung wird filtrirt und mit 20 g Kalkhydrat entfärbt. 100 g der filtrirten Lösung werden zur Trockne verdampft, der Rückstand wird durch Lösen in Schwefelsäure und Filtriren von Harz befreit, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und viermal mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieser Auszug wird verdunstet, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht mit 10 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt an Alkaloïden. Bei genaueren Bestimmungen werden die Alkaloïde noch einmal in verdünnter Essigsäure gelöst, das ausgeschiedene, bei 110° getrocknete Harz wird in Abzug gebracht. — Mit Bezug auf die frühere Veröffentlichung von de Vrij gesteht J. Biel (4) diesem die Priorität in einer, mit der Seinigen fast identischen Verbesserung der Prollius'schen Methode zu.

Im Gegensatz zu A. Christensen (5) hält J. E. de Vrij (6) die Genauigkeit Seiner Bestimmungsmethode des *Chinins* als *Herapathit* (7) durchaus aufrecht. Er beschreibt Sein etwas modificirtes Verfahren in folgender Weise: 1 g des aus der

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 765; Monit. scientif. [3] **12**, 536. — (2) JB. f. 1881, 1208. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 249; Arch. Pharm. [3] **20**, 350. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 279. — (5) JB. f. 1881, 1209. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 601; Zeitschr. anal. Chem. 1882, 295. — (7) JB. f. 1875, 979.

Chinarinde erhaltenen Alkaloïdgemenges wird in 20 g Alkohol von 92 bis 95 Proc., dem 1,5 Proc. Schwefelsäure zugesetzt wird, gelöst, dann mit 50 g reinem Alkohol verdünnt. Durch vorsichtiges Zufügen von *Chinoïdinjodosulfat* (1) bis zu leichtem Ueberschufs wird das Chinin als Herapathit gefällt; der Niederschlag wird durch Erhitzen der Flüssigkeit wieder gelöst und krystallisirt beim Erkalten aus. Die Mutterlauge wird abgegossen und gewogen, der Rückstand nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Durch die Summe der Gewichte beider Mutterlaugen ist eine Correctur bedingt, da in 100 g derselben bei 16° 0,125 g Herapathit gelöst bleiben. Die Krystalle werden mit gesättigter alkoholischer Herapathitlösung gewaschen. 1 Thl. des bei 100° getrockneten Herapathits entspricht 0,55055 Thln. Chinin.

A. B. Prescott (2) hat die Niederschläge, welche *Kaliumquecksilberjodid* mit den *Alkaloïden* (Strychnin, Morphin, Chinin, Berberin, Atropin und Aconitin) giebt (3), untersucht. Die Quecksilberbestimmungen gaben Werthe, welche auf die Molecularformeln nur theilweise stimmen. Er stellt hiernach für die *Strychninverbindung* die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HJ . HgJ_2$, für die des *Morphins* $(C_{17}H_{19}NO_3 . HJ)_4 . (HgJ_2)_3$ auf, während Seine Analysen der *Chininverbindung* mit keiner Molecularformel in Uebereinstimmung zu bringen sind.

F. Maugini (4) bereitet *Jodwismuth-Jodkalium* als Reagens auf *Alkaloïde* etwas abweichend von Dragendorff aus 3 Thln. Jodkalium, 16 Thln. Jodwismuthflüssigkeit und 3 Thln.

(1) Zur Herstellung desselben werden 1 Thl. Chinoïdin in 2 Thln. Benzol gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und das in der sauren Lösung befindliche Chinoïdin in einem aliquoten Theil der Flüssigkeit bestimmt; auf je 2 Thle. desselben wird eine Lösung von 1 Thl. Jod und 2 Thln. Jodkalium in Wasser langsam unter Umrühren zugefügt; das ausgefällte Chinoïdinjodosulfat wird mit Wasser ausgewaschen und in 6 Thln. Alkohol von 92 bis 95 Proc. gelöst, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 5 Thln. kalten Alkohols aufgenommen und filtrirt. — (2) Chem. News **45**, 114, 123. — (3) Vgl. JB. f. 1858, 363; f. 1863, 703. — (4) Gazz. chim. ital. **12**, 155.

Salzsäure. Er beschreibt die verschiedenartigen Niederschläge, welche die einzelnen Alkaloïde mit diesem Reagens geben.

Dragendorff (1) behandelte die *Alkaloïde* der *Quebrachorinde (Quebrachin* (2) und *Aspidospermin* (3) *)*, der *Pereirorinde (Geissospermin* (4) und *Pereirin* (5)) und der *Gelsemiumwurzel (Gelsemin* (6) und *Aesculin)* und vergliech sie mit den *Strychnosalkaloïden*. Quebrachin und noch leichter Aspidospermin lassen sich zum Unterschiede von Strychnin aus saurer Lösung mit Chloroform ausschütteln. Die von Fraude (7) beschriebene Reaction mit *Ueberchlorsäure* giebt das Aspidospermin noch deutlich bei Anwendung von 0,00025 g in 2 ccm Flüssigkeit, während die blaue Reaction, welche *Quebrachin* mit *Schwefelsäure* und *Kaliumdichromat* giebt, ebenso wie die Blaufärbung mit Fröhde's Reagens (8), welche vor Allem eine Unterscheidung des Quebrachins vom *Strychnin* gestattet, noch bei Anwendung von 0,0003 g eintritt. Weitere Farbreactionen sind in der Originalarbeit zu finden. Der Unterschied in der physiologischen Wirkung der Strychnosbasen und der Alkaloïde der Quebrachorinde ist ein sehr grofser, da Auszüge aus 20 g der letzteren bei Katzen noch nicht den Tod zur Folge hatten. Das Aspidospermin wird im Körper allmählich zersetzt, während das Quebrachin nach erfolgter Eingabe im Harn und in den festen Fäces sich nachweisen läfst. — Die Ausschüttelungen der Auszüge aus *Pereirorinde* ergaben, dafs sich aus saurer Lösung mit Benzin ein Alkaloïd von den Reactionen des Geissospermins extrahiren läfst, während Chloroform aus der vom Benzin abgetrennten sauren Flüssigkeit ein anderes Alkaloïd auszieht, welches Er als Pereirin betrachtet. Das Pereirin zeigte sehr ähnliche Reactionen wie *Brucin*, unterschied sich von letzterem aber dadurch, dafs es durch Goldchlorid und Platinchlorid gefällt wird, sich beim Erwärmen mit Quecksilbernitrat

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 552, 571, 591, 779. — (2) Vgl. Hesse, JB. f. 1880, 1078. — (3) Vgl. Fraude, JB. f. 1878, 916. — (4) Vgl. Hesse, JB. f. 1877, 894, 939. — (5) JB. f. 1877, 939. — (6) Vgl. Wormley, JB. f. 1870, 884. — (7) JB. f. 1879, 830. — (8) JB. f. 1868, 897; f. 1878, 1069.

nicht roth und in salpeters. Lösung mit Zinnchlorür nicht blauviolett färbt. Geissospermin giebt mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat violette Streifen wie Strychnin, wird aber durch Fröhde's Reagens blau, durch eisenoxydhaltige Schwefelsäure schiefergrau gefärbt. Aus 100 ccm Speisebreimischungen, denen das Lösliche aus 1 g Pereirorinde zugesetzt war, ebenso aus Mischungen von 100 ccm Harn mit einem Auszug aus 0,5 g Pereirorinde liefs sich soviel von den beiden Alkaloïden isoliren, dafs die hauptsächlichsten Reactionen erhalten werden konnten. Bezüglich der Untersuchung über die physiologischen Wirkungen der Pereiroalkaloïde sei auf die Originalabhandlung verwiesen. — Von den Alkaloïden der *Gelsemiumwurzel* läfst sich aus Mischungen mit Speisebrei, Blut u. s. w. das *Aesculin* (1) durch Ausschütteln mit Chloroform aus saurer Lösung, das *Gelsemin* durch Benzin oder Chloroform aus alkalischer Lösung isoliren. Das Aesculin wird in alkalischer Lösung bei längerem Stehen zersetzt. Da Gelsemin durch Ausschütteln nicht von *Strychnin* getrennt werden kann (2), so beruht der Nachweis einer Vergiftung durch Gelsemiumwurzel hauptsächlich auf der Anwesenheit des Aesculins und auf physiologischen Versuchen. Zur Unterscheidung von Gelsemin und Strychnin dienen Ihm besonders zwei Reactionen: 1. Verdünnte Schwefelsäure (Trihydrat) und Kaliumdichromat (oder Ceroxyd, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd) geben mit Gelsemin eine kirschrothe Färbung, welche schnell in eine grüne oder blaugrüne übergeht, während Strychnin hellroth wird; 2. Gelsemin liefert beim Erwärmen mit Ueberchlorsäure nur gelbe Lösung und bleibt beim Kochen mit Schwefelsäuredihydrat und Kaliumchlorat farblos, während Strychnin sich in beiden Fällen rothbraun färbt. — Zur Erkennung des Aesculins dient die Eigenschaft, dafs es sich durch verdünnte Säuren leicht in Glucose und *Aesculetin* (3) spaltet, welches aus saurer Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann; dafs seine Mischung mit Salpeter und conc. Schwefelsäure durch

(1) = *Gelseminsäure*, vgl. JB. f. 1870, 884; f. 1876, 893. — (2) Vgl. Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 779. — (3) JB. f. 1871, 801 f.

Natronlauge dunkelroth gelöst wird, dafs es durch Chlorwasser roth, durch Goldchlorid unter Reduction von Gold grün gefärbt wird und ebenso wie Aesculetin und auch Gelsemin aus einer Mischung von Ferricyankalium und Eisenchloridlösung Berlinerblau ausscheidet. Die physiologischen Wirkungen von *Aesculin* und *Gelsemin* werden ebenfalls beschrieben.

Derselbe (1) berichtete über Versuche, welche A. Basiner über Vergiftung mit *Anemonol, Anemonin, Cardol* und deren Beziehungen zur *Cantharidin*vergiftung angestellt hat. Das *Anemonol* (aus *Ranunculus sceleratus*) läfst sich der essigsauren Lösung durch Benzin entziehen, während es aus alkalischer Flüssigkeit nicht ausgeschüttelt werden kann. Ist es einmal mit Kali behandelt, so läfst es sich auch auf Zusatz von Säure nicht mehr ausschütteln (Unterschied von Cantharidin). Um das Anemonol zu isoliren, zerkleinert man das Untersuchungsmaterial und knetet es mit $^1/_5$ seines Gewichts an Essigsäure durch; es wird mit Wasser verdünnt, colirt und erst mit Petroläther, dann mit Benzin ausgeschüttelt. Das in der Benzinlösung enthaltene Anemonol ist durch seine blasenziehende Wirkung charakterisirt; vom Cantharidin unterscheidet es sich durch seine Neigung zum Zerfall in Anemonin und Anemonsäure; eine Zersetzung, die nach physiologischen Versuchen wahrscheinlich auch im Thierkörper stattfindet. Anemonin kann auf dieselbe Weise wie Anemonol isolirt werden und wird durch Alkalien ebenfalls weiter zersetzt. Seine blasenziehende Wirkung ist viel geringer, in Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe, seine erwärmte Lösung in alkoholischer Kalilauge hinterläfst beim langsamen Verdunsten an der Luft einen violett-röthlichen Rückstand. Bei Vergiftungen mit Anemonin wird dasselbe gröfstentheils durch den Harn abgeschieden. — *Cardol* läfst sich bereits mit Petroläther aus saurer Lösung ausschütteln, sowohl das in *Anacardium occidentale* als in *Semecarpus Anacardium* enthaltene, welche als zwei ver-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 651, 671; vgl. auch A. Basiner, Zeitschr. anal. Chem. 1882, 617 (Ausz.).

schiedene chemische Substanzen zu unterscheiden sind. Zur Erkennung des Cardols aus Anacardium occidentale dient Rothfärbung durch Salpetersäure und Kalilauge, blafsrothe Fällung durch Bleiessig, grasgrüne durch Kupferacetat. Eine Mischung dieses Cardols mit 5 Thln. Salpeter und etwas Schwefelsäure wird durch Kalilauge gelb gefärbt. Cardol aus Semecarpus Anacardium wird mit Kalilauge grün, dann braun und giebt in alkoholischer Lösung mit Bleiessig grünschwarze Fällung. Physiologische Versuche mit Cardol an Menschen anzustellen ist, wie ein erzählter Fall beweist, nicht ohne Gefahr.

E. Schwarz (1) hat eine Studie über den gerichtlich-chemischen Nachweis von *Gelsemin* in einer Inauguraldissertation niedergelegt. Es sei daraus hervorgehoben, dafs Er *Gelsemin* und *Gelseminsäure* nach Dragendorff's (2) Vorschrift trennt, dafs der mittelst Chloroform aus saurer Lösung erhaltene Extract (Gelseminsäure) ein Gemenge von *Aesculin* und dem in Wasser schwer löslichen *Aesculetin* darstellte, sowie dafs Aesculin ohne bestimmte Einwirkung auf den thierischen Organismus ist. Betreffs der Farbenreactionen des Gelsemins mit verschiedenen Reagentien und der daraus sich ergebenden Unterscheidung von anderen Alkaloïden, namentlich von Strychnin und Quebrachin, sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Zum Ausschütteln von *Alkaloïden*, namentlich von *Strychnin*, empfiehlt A. H. Allen (3) ein Gemenge gleicher Volume Aether und Chloroform.

H. Hager (4) findet ebenso, wie zur Wägung der Chinaalkaloïde (5), auch zur Bestimmung von *Nicotin*, *Brucin* und *Berberin* die *Pikrinsäureverbindungen* geeignet, die Er aus schwach saurer schwefelsaurer Lösung bei 15° fällt; den Niederschlag wäscht Er mit der gesättigten Pikrinsäurelösung

(1) Im Ausz. Pharm. J. Trans. [3] **13**, 148. — (2) Siehe diesen JB. S. 1317. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 152 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 415, 590 (Ausz.). — (5) JB. f. 1869, 942; f. 1870, 1027; vgl. auch O. Medin, JB. f. 1872, 925.

aus und trocknet ihn nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und Abnehmen vom Filter anfangs bei 30°, dann bei 40°.

Auf einen Nachtrag (1) zu J. Hertel's Arbeit über das *Colchicin* (2), der den Nachweis desselben zum Gegenstande hat, sei aufmerksam gemacht.

C. Arnold (3) hat eine neue *Farbenreaction* des *Narceïns* durch Erwärmen mit einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Phenol erhalten. Es tritt zuerst eine gelbe, dann bräunliche, zuletzt eine kirschrothe Färbung auf, welche auf Zusatz von Wasser schmutzig weifsgelb wird. Von anderen Alkaloïden giebt das *Veratrin* eine sehr ähnliche Reaction; jedoch wird die Färbung auf Zusatz von Wasser kanariengelb.

Derselbe (4) veröffentlichte eine grofse Anzahl neuer *Farbreactionen* der *Alkaloïde*, von welchen folgende als die charakteristischsten hervorgehoben seien: Mit einigen Tropfen syrupdicker Phosphorsäure (Lösung von Phosphorsäureanhydrid oder Metaphosphorsäure in Phosphorsäure) im Porcellanschälchen über kleiner Flamme verdampft giebt *Coniïn* eine grüne bis blaugrüne, *Nicotin* eine tiefgelbe bis orangegelbe, *Aconitin* eine violette Färbung (5). Beim gelinden Erwärmen mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure und tropfenweisem Zusatz von concentrirter (30 bis 40procentiger) alkoholischer oder wässeriger Kalilauge geben viele Alkaloïde Farbenreactionen. Die wesentlichsten finden sich in folgender Tabelle verzeichnet:

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 153 (Ausz.) — (2) Vgl. JB. f. 1881, 956. — (3) Chem. Centr. 1882, 647. — (4) Arch. Pharm. [3] 20, 561. — (5) Vgl. Flückiger, JB. f. 1870, 886.

	Alkoholische Kalilauge	Wässerige Kalilauge	
Morphin	Aus dem gelblichen ins schmutzigröthliche, dann stahl- bis himmelblau, durch mehr Kalilauge nach kurzer Zeit schön kirschroth werdend.	Durch roth in schönes Moosgrün, durch mehr Kalilauge schmutzig gelbbraun.	Je stärker das Morphin mit Schwefelsäure erhitzt wurde, desto intensiver war die blaue Färbung bei Zusatz der alkoholischen Kalilauge.
Codeïn	Farblos.	Durch röthlich in hellgrün und schmutzig weifs.	Erhitzt man mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so giebt Codeïn die erwähnten Morphinreactionen.
Narcotin	Erhitzt man mit Schwefelsäure, bis gelbe oder violette Färbung entsteht und setzt dann die Kalilauge zu, so tritt prachtvolle orangerothe Färbung auf, welche auf Zusatz von Wasser sich gelb löst.	Bei gleichem Verfahren gummiguttgelbe Färbung, in Wasser löslich.	
Solanin	Aus gelb ins blau- oder rothviolette, durch mehr Kalilauge weifsgrau. Setzt man hierauf tropfenweise Schwefelsäure bis zum Ueberschufs zu, so entsteht bald kirschrothe Färbung, auf Zusatz von Wasser verschwindend.	Aus gelb ins violette, dann grün, dann schmutzig gelbbraun. Bei Zusatz von Schwefelsäure die gleichen Erscheinungen wie nebenstehend.	Am besten gelingt diese Reaction beim Lösen in kalter Schwefelsäure. Sobald beim Erwärmen das Solanin braune Färbung angenommen hat, tritt die Reaction nicht mehr ein.

Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Einrühren einiger Kryställchen von salpetrigsaurem Natron erhält Er bei folgenden Alkaloïden besonders charakteristische Farbreactionen:

	Schwefelsäure und Natriumnitrit färben	Zusatz von alkoholischer Kalilauge fällt hierauf	
Atropin	Tiefgelb bis orange.	Prachtvoll rothviolett, bald in blafsrosa übergehend.	Je mehr Natriu zugesetzt wurde, de tensiver traten di bungen auf.
Digitalin	Aus braun in schmutzig kirschroth.	Schmutzig gelbgrau.	
Narcein	Erst schmutzig braungrün, dann hellblauer, dunkler werdender Rand; allmählich wird die Mischung schön violett und geht dann ins rothviolette bis blutrothe über.	Gelb.	Erwärmt man d schung, sobald si blaue Rand zeigt, gelinde, so nimı rasch prachtvoll violette Färbung a
Narcotin	Durch röthlich, grün und braun allmählich ins kirschrothe.	Schmutzig orange.	Erwärmt man N mit Schwefelsäure, gelblich oder chaı stisch violett wir setzt hierauf Natriu zu, so tritt sofort ı voll kirschrothe F auf.
Strychnin	Schmutzig gelb.	Prachtvoll orangeroth.	

Th. Husemann (1) schrieb über die *Ptomaïne* und Bedeutung für die toxicologische Chemie.

Dragendorff (2) berichtete über Untersuchunge *Fäulnifs-* und *Leichenalkaloïde* (3) zur Entscheidung der I in wiefern die letzteren bei Befolgung Seines Ganges der fung auf Alkaloïde (4) störend wirken und zu Verwechsl Anlafs geben können. Zu diesem Zwecke wurden Lei theile in Holzkästen eingeschlossen, in gröfsere Kiste

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 764. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **21** 581. — (3) Ptomaïne, JB. f. 1878, 917; f. 1879, 831; f. 1881, 975, 1((4) JB. f. 1876, 1022; f. 1878, 1082.

Sand eingegraben und einer Temperatur von 10 bis 15° ausgesetzt. Nach kürzerem oder längerem (17- bis 106tägigem) Liegen im Sande kam der Inhalt der Kästen genau nach der von Ihm zur Ermittlung der Gifte angegebenen Methode zur Untersuchung. In gleicher Weise wurden auch Theile einer menschlichen Leiche 24 Stunden nach dem Tode untersucht, sowie gefaultes Ochsenblut, längere Zeit aufbewahrte Hühnereier, Speisebreimischungen und Weingeist, der zum Conserviren anatomischer Präparate gedient hatte. Als Resultat ergab sich, dafs in diesen Fällen allerdings bei den Ausschüttelungen nach Seiner Methode auch Fäulnifsalkaloïde isolirt werden können, dafs dieselben aber, wenn nur *Petroläther*, *Benzin* und *Chloroform* zur Verwendung gelangt und die Anwendung von *Amylalkohol* möglichst beschränkt wird, zu Verwechselungen mit einem Pflanzenalkaloïde nur dann Anlafs geben können, wenn für das letztere, wie beim *Cinchonin*, keine guten Specialreactionen bekannt sind. Durch 5- bis 6maliges Waschen mit destillirtem Wasser kann man die Fäulnifsalkaloïde den Lösungen in Benzin, Chloroform und Amylalkohol wieder entziehen. Ein sicheres Reagens zur Erkennung von Fäulnifsalkaloïden konnte nicht aufgefunden werden.

F. Allihn (1) erläuterte Sein bereits besprochenes (2) gewichtsanalytisches *Zuckerbestimmungsverfahren* und empfahl nochmals die Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer im Wasserstoffstrom als beste Bestimmungsmethode. — Fr. Böckmann (3) machte Mittheilungen über die in französischen und belgischen Zuckerfabriken übliche *Bestimmung des Zuckers* nach dem sogenannten *Titrageverfahren*. Es wird nur der Aschen- und Wassergehalt der Rohzucker direct bestimmt, der Zuckergehalt hieraus mittelst Handelstabellen berechnet. — J. H. Tucker (4) stellte fest, dafs Clerget's

(1) Die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers, Separatabdruck. — (2) JB. f. 1879, 1069; f. 1880, 1015; vgl. F. Salomon, JB. f. 1881, 1212. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 457 (Ausz.). — (4) Chem. News **45**, 86; **46**, 113 (Corresp.).

Methode zur Correctur von *Zuckeranalysen* mittelst optischer Saccharimeter nur zulässig ist, wenn kein anderer optisch-activer Körper sich in der Lösung befindet, als Rohr- oder Invertzucker. — Auf die Bemerkungen, die sich hieran von Seiten P. Casamajor's (1), C. A. Crampton's (2) und R. H. Harland's (3) knüpfen, sei verwiesen.

E. Lebaigue (4) findet durch Versuch und Rechnung das spec. Drehungsvermögen der *Saccharose* $[\alpha]_D = 65,87^0$, das der *Glucose* $[\alpha]_D = 48,2^0$; der letztere Werth ist beträchtlich kleiner als der bisher angenommene.

C. H. Wolff (5) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung eines Gehaltes an *Stärkesyrup* im *Zuckersyrup* die Polarisationsmethode anzuwenden. Er nahm dazu zehnprocentige, mittelst Thierkohle entfärbte Lösungen von reinem Zuckersyrup und reinem Stärkesyrup und fand die specifische Drehung des ersteren zu $+ 35^0$, die des letzteren $+ 128^0$. Den Procentgehalt eines mit Stärkesyrup versetzten Zuckersyrups, welcher die specifische Drehung $+ 97^0$ zeigt, findet Er dann durch die Gleichung : $x = \frac{100\,(97-35)}{128-35} = 66,6$, wo x die gesuchte Procentmenge an Stärkesyrup bedeutet.

E. Geißler (6) führt den Nachweis von *Stärkezucker* neben *Rohrzucker* durch Titriren mit Fehling'scher Lösung, so wie durch Bestimmung der optischen Drehung vor und nach dem Invertiren. Reiner Zuckersyrup zeigte beim directen Titriren mit Fehling'scher Lösung nur eine Spur Zucker an und nach dem Invertiren Linksdrehung, während mit Stärkezucker verfälschte Syrupproben beim directen Titriren bereits starken Zuckergehalt ergaben und auch nach dem Invertiren Rechtsdrehung behielten.

(1) Chem. News **45**, 150 (Corresp.). — (2) Chem. News **46**, 22 (Corresp.). — (3) Daselbst **46**, 45 (Corresp.). — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 1107. — (5) Chem. Centr. 1882, 827 (Ausz.). — (6) Chem. Centr. 1882, 828 (Ausz.).

H. W. Wiley (1) bestimmt *Dextrose, Maltose* und *Dextrin* im *Stärkezucker* in folgender Weise : 10 g der Probe werden in Wasser zu 1 Liter gelöst; diese Lösung dient zur Titrirung mit Fehling's Lösung. Weitere 10 g werden in Wasser zu 100 ccm gelöst und in einer 200 mm Röhre polarisirt; 10 ccm derselben Lösung werden mit 20 bis 25 ccm alkalischer Quecksilbercyanidlösung (120 g Quecksilbercyanid und eben so viel festes Aetznatron in 1 Liter Wasser) einige Minuten lang gekocht, dann mit Salzsäure übersättigt und nach dem Erkalten auf 50 ccm aufgefüllt; diese Lösung wird in einer 500 mm Röhre wiederum polarisirt und der Drehungswinkel mit 2 multiplicirt. Die gefundene Ablesung giebt die Ablenkung, welche durch das Dextrin allein verursacht wird, da die beiden anderen Kohlenhydrate durch die Behandlung mit Quecksilbercyanid optisch inactiv geworden sind. Aus den gewonnenen Daten läfst sich der Procentgehalt an Dextrose, Maltose und Dextrin berechnen.

Dragendorff (2) berichtete über Versuche, die unter Seiner Leitung durch C. v. Renteln (3) über *Solaninvergiftung* ausgeführt wurden. Das *Solanin* läfst sich aus saurer Lösung überhaupt nicht, aus alkalischer nur durch Amylalkohol ausschütteln. 0,001 g Solanin konnten aus einer Mischung mit 100 ccm Harn auf diese Weise gut abgeschieden und erkannt werden. Aus Speisebreimischungen und Mischungen mit Blut liefs sich nur ein Theil des zugesetzten Solanins wieder auffinden; ein anderer war bei der Bearbeitung in *Solanidin* (4) übergegangen; diese Spaltung läfst sich vermeiden, wenn man statt verdünnter Schwefelsäure Essigsäure zum Extrahiren verwendet. Solanidin läfst sich auch aus saurer wässeriger Lösung mit Chloroform oder Amylalkohol ausziehen; um es neben Solanin nachzuweisen, verwendet man am besten Chloroform, behandelt dann dieselbe saure Lösung mit Amylalkohol, um Fäulnifsalkaloïde und färbende Substanzen fortzunehmen, macht alka-

(1) Chem. News **46**, 175. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 611, 631. — (3) Vgl. Zeitschr. anal. Chem. 1882, 620 (Ausz.). — (4) JB. f. 1873, 962.

lisch und zieht das Solanin mit Amylalkohol aus. Solanin wird beim Verdunsten der Amylalkohollösung zuweilen in Krystallen, meist aber gallertartig erhalten; Kaliumwismuthjodid trübt Solaninlösungen noch bei einer Verdünnung 1 : 1500 (Solanidin bei 1 : 2000), während Phosphormolybdänsäure und Tannin bei 1 : 2000, Goldchlorid bei 1 : 1000 (Fällung nach 24 Stunden) noch einwirkt. Braunfärbung mit Jodwasser konnte noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000 erkannt werden. Als wichtigste Farbenreactionen empfiehlt Er die mit Schwefel- und Selensäure und mit Schwefelsäure und Alkohol, welche etwas modificirt werden. Nach der ersteren konnte Er noch 0,000025 g Solanin und 0,00001 g Solanidin nachweisen. Die von Selmi (1) angegebenen Reactionen mifslangen nicht selten, wenn es sich um unreine Alkaloïde handelte. — Ueber die Einwirkung des Solanins auf den thierischen Organismus und seine Vertheilung in demselben finden sich ebenfalls einige physiologische Versuche aufgeführt. Bei ausgewachsenen Kartoffeln ist der Solaningehalt am bedeutendsten in den Keimen, geringer in den Schalen, am geringsten im Fleische. Dasselbe Alkaloïd wurde nachgewiesen in Pflanzentheilen von *Solanum Dulcamara*, *Scopolia orientalis*, *Scopolia atropoïdes* und *Scopolia jasminoïdes*; die drei letzteren enthalten neben Solanin noch ein anderes Alkaloïd, das *Scopoleïn*.

R. Warington (2) bespricht die Bestimmung der *Salpetersäure* in *Bodenarten*. Die Proben sollen nicht zu nahe an der Oberfläche genommen werden; das Trocknen führt Er innerhalb 24 Stunden bei 55° aus. Die Temperatur ist dabei von wesentlichem Einflufs auf die Resultate. 200 bis 500 g werden dann auf ein Filter verbracht und mit 100 ccm Wasser unter Zuhülfenahme einer Saugpumpe ausgezogen. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und sein Stickstoffgehalt am besten nach der Methode von Schlösing (3) bestimmt.

(1) JB. f. 1878, 1081. — (2) Chem. Soc. J. 41, 351. — (3) JB. f. 1867, 859.

Zur Bestimmung der *Phosphorsäure* in *Düngemitteln* (1) sind durch Beschlufs einer Versammlung der Interessenten zu Halle bestimmte Vorschriften und Methoden als mafsgebend angenommen worden.

E. Schulze (2) bringt einige Nachträge zu Seiner im Jahresbericht bereits besprochenen (3) Arbeit über *quantitative Bestimmung der Eiweifsstoffe* und der *nicht eiweifsartigen Stickstoffverbindungen* in den *Pflanzen*. Er empfiehlt jetzt zur Fällung der Eiweifsstoffe die Methode Stutzer's (4), bespricht das Vorkommen von Peptonen in Futtermitteln (5) und die Fällung der Extracte durch Phosphorwolframsäure, welche aufser Peptonen auch Alkaloïde, Ammoniaksalze, Xanthin und Hypoxanthin fällt (6). Er tritt den Folgerungen von A. Morgen (7) über die *azotometrische Methode* entgegen und erläutert einen *Apparat* zur Bestimmung des aus Amiden abgespaltenen *Ammoniaks* durch Destillation mit Magnesia. Die störende Wirkung etwa vorhandenen *Allantoïns* auf die Bestimmung der Amide wird besprochen. Er schliefst mit Erwiderungen auf eine Publication von O. Kellner (8).

C. Weigelt (9) beschreibt ein Verfahren zur *Aschebestimmung* im *Mehl*.

J. Skalweit (10) bespricht die *Extractbestimmungen* im *Kaffee* und theilt eine Tabelle mit zur Ermittelung des Kaffeeextractes aus dem specifischen Gewicht. Beim Eindampfen verändert sich eine Kaffeeextractlösung in der Weise, dafs der Caffeïngehalt abnimmt.

J. Nefsler und M. Barth (11) veröffentlichten Beiträge

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 286 (Ausz.). — (2) Landw. Vers.-Stat. **27**, 449; vgl. diesen JB. S. 1308. — (3) Schulze und Barbieri, JB. f. 1880, 1218. — (4) JB. f. 1880, 1218; f. 1881, 1214. — (5) JB. f. 1881, 1001; die Peptonbildung beim Extrahiren getrockneten jungen Grases läfst sich durch Uebergiefsen mit kochendem Wasser verhindern. — (6) E. Schulze, JB. f. 1881, 1012. — (7) JB. f. 1881, 1234. — (8) JB. f. 1881, 1214. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 94 (Ausz.). — (10) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 691. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 43; Monit. scientif. [3] **12**, 540 (Ausz.); Pharm. J. Trans. [3] **13**, 43.

zur *Weinanalyse.* Das Trocknen des Weinextractes im Luftstrom giebt ein wenig höhere Resultate, als wenn im Leuchtgasstrom getrocknet wird. Nach dreistündigem Trocknen bei 100° ist die fernere Gewichtsabnahme nur noch durch die Flüchtigkeit des *Glycerins* bedingt, welche für trockenes Glycerin in 3 Stunden etwa 4,6 Proc. seiner Gesammtmenge, bei Gegenwart von Wasserdämpfen aber mehr beträgt. Bei 110° verflüchtigen sich während des Trocknens im Mittel 10 Proc. des vorhandenen Glycerins in drei Stunden. Durch Zusatz von Barytwasser (10 oder 15 ccm auf 15 ccm Wein) (1) läfst sich die Flüchtigkeit des Glycerins vollständig verhindern, doch wird hierdurch die Extractmenge eines essigsäurehaltigen Weines stark vergröfsert und der Extract eines mit Glycerin verfälschten Weines ist dann durch seine äufsere Beschaffenheit nicht von dem eines normalen Weines zu unterscheiden. — Ueber normalen Gehalt ausgegohrener Naturweine an Gesammtextract, Zucker, Glycerin und Asche werden Zahlenangaben gemacht. Die Neubauer'sche (2) Prüfung von Weinen auf *Kartoffelzucker* wird von Ihnen in der Weise modificirt, dafs vor Untersuchung auf Polarisation durch Zusatz von Kaliumacetatlösung die freie Weinsäure als in Alkohol unlöslicher Weinstein ausgefällt wird. Unvergohrener Rohrzucker läfst sich durch Umwandlung der anfänglichen Rechtsdrehung in Linksdrehung, sobald der Wein mit etwas Salzsäure eingedampft wird, sicher erkennen. Caramel scheint dagegen optisch inactiv zu sein. Die *Chlor*bestimmung in Weinen führen Sie nach Volhard's (3) Methode mit geringer Modification aus. Sie geben als Maximum für den Chlorgehalt eines natürlichen Weines 0,005 bis 0,006 an. Auf freie Weinsäure prüfen Sie, nach Abscheidung des Weinsteins mittelst Alkohol, durch Zusatz einer Lösung von essigs. Kalk; zur Isolirung und Erkennung etwa vorhandener freier Citronensäure wird folgendes Verfahren angegeben : 100 ccm Wein werden auf 7 ccm eingedampft, mit 80 procentigem Wein-

(1) Vgl. Grete, JB. f. 1880, 1223; übrigens auch R. Kaiser, dieses JB. S. 1329. — (2) JB. f. 1876, 1085; f. 1877, 1091, 1096. — (3) JB. f. 1877, 1074.

geist versetzt, nach dem Absitzen des Niederschlags filtrirt; aus dem auf 100 ccm verdünnten Filtrat wird durch Schütteln mit essigs. Blei die Citronensäure ausgefällt und von anderen Säuren durch Darstellung des Kalksalzes getrennt. Die geprüften Naturweine enthielten höchstens Spuren von Citronensäure. — Als Belege theilen Sie eine grofse Anzahl von Extract- und Säurebestimmungen verschiedener Naturweine mit (1).

E. Borgmann (2) dampft zur *Glycerinbestimmung* in *zuckerhaltigen Weinen* 100 ccm Wein mit Quarzsand zur Trockne, zieht den Rückstand mit 100 bis 150 ccm absolutem Alkohol aus und schüttelt die alkoholische Lösung mit der $1^1/_2$ fachen Menge Aether durch. Der gröfste Theil des Zuckers setzt sich als Syrup am Boden ab, in der überstehenden Flüssigkeit bestimmt Er das Glycerin, wie es früher von Neubauer und Ihm (3) angegeben ist.

R. Kayser (4) bestreitet, dafs die *Verdampfung* des *Glycerins* durch Barytwasser (5) aufgehoben werde. Andererseits liefere das Eintrocknen des Weines über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid im Vacuum keinen glycerinfreien Extract. Zur Bestimmung des Glycerins im Wein (6) verdampft Er 100 ccm des letzteren im Dampfbade zur Syrupconsistenz, schüttelt einen abgewogenen Theil des Rückstandes mit so viel Kalkmilch, dafs Curcumapapier gebräunt wird, füllt dann bis zu 100 ccm mit Aetheralkohol auf, schüttelt anhaltend und hebt nach Klärung der Flüssigkeit eine bestimmte Menge derselben heraus, welche eingedunstet und dann gewogen wird. Aus Lösungen, welche mehr als 2 Proc. Zucker enthalten, geht dieser theilweise in den Aetheralkohol über. Auch die auf das Verhalten des Glycerins zu Kupferoxydhydrat begründete Glycerinbestimmung von Muter (7) hat Er für die Untersuchung

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 198. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 239. — (3) JB. f. 1878, 1090. — (4) Ber. 1882, 1587 (Ausz.). — (5) Vgl. Nefsler und Barth, diesen JB. S. 1328. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1201; f. 1878, 1090. — (7) Siehe diesen JB. S. 1310.

solcher Weine verwerthet, welche keinen wesentlichen Zuckergehalt besitzen.

Derselbe (1) bespricht die Bestimmung des *Weinsteins* und der *Weinsäure* im *Weine*. Er kommt zu dem Schlufs, dafs ein Wein, der mehr Weinsäure enthält als dem für Weinstein berechneten Kaligehalt entspricht, mit Sicherheit als mit Weinsäure versetzt betrachtet werden kann. Zur Bestimmung derselben verfährt Er wie Nefsler und Barth (2), nachdem Er zuvor die Hälfte des zu verdunstenden Weines mit kohlens. Kali gesättigt hat.

C. Amthor (3) findet die Methode von Berthelot und Fleurieu (4) zur Bestimmung des *Weinsteins* und der *Weinsäure* in *Weinen* für Rothweine unbrauchbar, da nach derselben die Menge des sogenannten Gesammtweinsteins (Weinstein und freie Weinsäure) geringer gefunden würde als die des Weinsteins. Er erklärt dieses Resultat Seiner Bestimmungen durch die Ausfällung von im Weine vorhandenem saurem schwefels. Kali bei Zusatz von Aetheralkohol, welcher dann als Weinstein mit titrirt würde.

J. Piccard (5) bewerkstelligt dagegen die Ausscheidung des *Weinsteins* nach der Bestimmungsmethode von Berthelot und Fleurieu (4) mit der Modification, dafs man 10 ccm Wein mit einigen Krystallen Kaliumacetat, 2 bis 3 Tropfen Essigsäure, 50 ccm Alkoholäthermischung und einer Prise mit Säuren gewaschenen Sandes versetzt und während dreier Tage im Eisschrank stehen läfst.

C. Schmitt und C. Hiepe (6) halten Kayser's Methode der *Bestimmung organischer Säuren* im *Wein* (7) für unanwendbar, weil, wie Sie fanden, Aepfelsäure beim Eindampfen mit Salzsäure sich unter bedeutender Verminderung der Acidität zersetzt, während bernsteins. Salze bei Gegenwart von Wein-

(1) Ber. 1882, 1589 (Ausz.). — (2) Dieser JB. S. 1328. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 195. — (4) JB. f. 1863, 710. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 424 (Ausz.). — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 534. — (7) JB. f. 1881, 1217.

säure durch Eisenchlorid nicht vollständig gefällt werden. Sie verfahren zur Bestimmung von *Weinsäure, Bernsteinsäure* und *Aepfelsäure* im Weine folgendermaſsen : Aus 200 ccm Wein werden die Bleisalze mit Bleiessig gefällt und dieselben mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das saure Filtrat wird concentrirt, mit Kalilauge genau neutralisirt und mit einer Lösung von essigs. Kalk im Ueberschuſs versetzt. Der weins. Kalk wird nach 4 bis 6 Stunden abfiltrirt und mit so viel Wasser ausgewaschen, daſs Filtrat und Waschwasser 100 ccm betragen. Die Quantität Normalsalzsäure, welche der durch Glühen in Aetzkalk übergeführte Niederschlag erfordert, wird auf Weinsäure berechnet, unter Anwendung einer Correction für die in Lösung gebliebene Weinsäure (100 ccm einer gesättigten Lösung von weins. Kalk enthalten 0,0286 g Weinsäure). Das Filtrat vom weins. Kalk wird auf 20 bis 30 ccm concentrirt und mit dem dreifachen Volumen Alkohol von 96 Proc. versetzt. Der nach einigen Stunden abfiltrirte und bei 100° getrocknete Niederschlag repräsentirt das Gewicht der Kalksalze von Aepfelsäure, Bernsteinsäure, in Lösung gebliebener Weinsäure und der Schwefelsäure des Weins. Die gewogenen Kalksalze werden in Alkalisalze übergeführt, Bernsteinsäure und Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt und durch Behandeln mit Salzsäure getrennt, während sich das Gewicht des äpfels. Kalks als Differenz ergiebt. Zur Bestimmung der freien Weinsäure führen Sie eine Weinsteinbestimmung nach der von Ihnen empfohlenen Methode von Berthelot und Fleurieu (1) aus.

R. Ulbricht (2) lieferte weitere Beiträge zur *Most-* und *Weinanalyse* (3). Bei der *Zucker*bestimmung nach Fehling's Methode giebt Ihm das von Soxhlet (4) empfohlene Ferrocyankalium als Indicator bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaſsregeln genaue Resultate; Er bespricht den ungünstigen Einfluſs des Aethylalkohols auf das Resultat der Zuckerbestim-

(1) JB. f. 1863, 710; vgl. dazu Amthor, diesen JB. S. 1330. — (2) Landw. Vers.-Stat. **27**, 257. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1044; f. 1877, 1200; f. 1880, 1222; f. 1881, 1215. — (4) JB. f. 1880, 1011.

mung; schliefslich wird empfohlen, das Gemisch der Fehling-schen und der Zuckerlösung in einem Becherglase 5 Minuten lang auf 85° zu erhitzen, möglichst schnell durch ein dreifaches Filter zu filtriren, das Filtrat mit verdünnter Essigsäure anzusäuern und mit einem Tropfen concentrirter Ferrocyankaliumlösung zu prüfen.

Auf eine Veröffentlichung von H. Fleck (1) über den *Werth der chemischen Weinanalyse* sei verwiesen.

F. Musculus und C. Amthor (2) veröffentlichten Analysen von *Weifsweinen* des Jahrgangs 1879, welche zeigen, dafs ein aus unreifen Trauben bereiteter Wein durch geringen Gehalt an Alkohol, aber ungewöhnlich hohen Extract-, Säure-, Asche- und Phosphorsäuregehalt charakterisirt ist.

B. Haas (3) findet die von V. Wartha (4) angegebene qualitative und quantitative Methode der Bestimmung von *schwefliger Säure* in *geschwefelten Weinen* ungenau und nicht brauchbar (5). Er empfiehlt, die schweflige Säure im Kohlensäurestrom abzudestilliren und in Jodlösung (5 g Jod und 7,5 g Jodkalium im Liter) zu leiten. Das Destillat wird mit Salzsäure gekocht, die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Ein frisch geschwefelter Wein enthält nach Ihm im Liter 0,13 bis 0,36 g schweflige Säure, ein wiederholt geschwefelter noch mehr.

Leo Liebermann (6) macht hierzu einige Bemerkungen und bestätigt die Unzulänglichkeit der Wartha'schen Methode; wenn Silbernitrat mit dem Weindestillat auch starke Niederschläge gab, war Er doch häufig aufser Stande, durch Oxydation zu Schwefelsäure oder Reduction zu Schwefelwasserstoff schweflige Säure nachzuweisen. Unter den organischen flüchtigen Säuren

(1) Repert. anal. Chem. 2, 8. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 192. — (3) Ber. 1882, 154; Monit. scientif. [3] 12, 426. — (4) JB. f. 1880, 1226. — (5) Silbernitrat trübt nach Ihm auch die Destillate von Weinen, welche keine schweflige Säure enthalten, während das von Wartha zum Titriren verwandte Jod nicht nur zur Oxydation von schwefliger Säure, sondern auch theilweise zur Oxydation anderer Bestandtheile des Destillats verbraucht wird. — (6) Ber. 1882, 437.

des Weindestillats, welche solche Silberniederschläge geben, führt Er die *Ameisensäure* an. — Derselbe (1) beschrieb zwei Methoden zum Nachweis der *schwefligen Säure* im Wein und anderen Flüssigkeiten. 15 bis 20 ccm des Destillats werden mit gleich viel Wasser und einigen Tropfen Jodsäurelösung versetzt, sodann mit Chloroform geschüttelt. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure färbt sich das Chloroform violett. 2 ccm einer auf 1 : 500000 verdünnten Lösung von schwefliger Säure reichen noch zu diesem Nachweis hin. Eine zweite Methode beruht auf Oxydation des Destillats mit Salpetersäure und Fällung mit Chlorbaryum. Will man die schweflige Säure durch Reduction zu Schwefelwasserstoff nachweisen, so empfiehlt Er, statt des häufig schwefelhaltigen Zinks Natriumamalgam zu verwenden. — Auf eine *zur Abwehr* überschriebene Entgegnung V. Wartha's (2), welcher bestreitet, dafs Ameisensäure in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat einen Niederschlag gebe, präcisirt L. Liebermann (3) diese Angabe dahin, dafs eine Base zugegen sein müsse. Diefs entspräche den thatsächlichen Verhältnissen beim Wein, da die Destillate vieler Weine flüchtige Basen enthielten. Auch genüge das Vorhandensein von Kohlensäure neben einer flüchtigen Base, um im Destillate mit Silbernitrat Niederschläge zu bewirken.

J. Löwe (4) beschrieb die Ausführung der *Bestimmung des Alkoholgehalts* im *Weine* durch die Destillationsmethode.

P. Pastrovich (5) schüttelt zum Nachweis von *Fuchsin* im *Rothwein* letzteren mit *Braunstein*. Fuchsin bleibt unverändert, während die Farbstoffe von Heidel- und Hollunderbeeren, Cochenille und von echtem Rothwein nahezu farblos, diejenigen von Roth-, Blauholz und Orseille bräunlichgelb werden.

A. Girard (6) schlägt vor, zur Bestimmung der *adstringirenden Bestandtheile* des *Weins* (*Oenotannin* und Farbstoffe) die Eigenschaft dieser Substanzen, sich mit thierischen Geweben zu

(1) Ber. 1882, 439. — (2) Ber. 1882, 1398. — (3) Ber. 1882, 2553. — (4) Dingl. pol. J. **245**, 219. — (5) Ber. 1882, 808. — (6) Compt. rend. **95**, 185.

verbinden, in der Weise zu benutzen, dafs aus Schafdärmen angefertigte *Saiten* mit dem Wein in Berührung gebracht werden. Es werden Darmsaiten verwendet, die noch nicht mit Oel geglättet sind. 3 bis 5 g derselben werden 4 oder 5 Stunden lang in Wasser aufgeweicht und dann in aufgedrehtem Zustande mit 100 ccm Wein 1 bis 2 Tage lang in Berührung gelassen. Nach dieser Zeit ist der Wein vollständig entfärbt und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction mehr. Einigemal mit destillirtem Wasser abgewaschen, werden die Saitenstücke zuerst bei 35 bis 40°, dann in einem verschliefsbaren Gläschen bei 100 bis 102° getrocknet und gewogen. Von den ungebrauchten Darmsaiten wird ebenfalls eine Wasserbestimmung ausgeführt. Die Gewichtsdifferenz beider Bestimmungen ergiebt das Gesammtgewicht von Oenotannin und den färbenden Materien.

A. Rémont (1) giebt zur schnellen Ermittelung, ob der Gehalt von *Salicylsäure* in *Getränken* ein bestimmtes Mafs überschreite, eine Modification Seines Verfahrens der *Salicylsäurebestimmung* (2) an. Diese besteht darin, dafs Er sich direct Normallösungen von Wein u. s. w. mit bestimmtem Salicylsäurezusatz herstellt.

C. Amthor (3) veröffentlichte Bestimmungen des *Glyceringehalts* verschiedener *Biere*, welche nach der von F. Clausnizer (4) angegebenen Methode ausgeführt wurden. Er findet den Glyceringehalt schwankend zwischen 0,05 und 0,3 Proc.; bei langsamer Gährung des Bieres scheint sich mehr Glycerin zu bilden als bei schneller.

H. Hager (5) machte einige Angaben über *Prüfung* des *Malzextracts*. Zur Bestimmung der Trockensubstanz löst Er ein Quantum des Extracts in gleich viel Wasser und bestimmt das spec. Gewicht dieser Lösung; der Gehalt an Trockensub-

(1) Compt. rend. 95, 786. — (2) JB. f. 1881, 1217. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 541. — (4) JB. f. 1881, 1218. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 458 (Ausz.).

stanz ist dann in einer von Ihm veröffentlichten Tabelle abzulesen.

R. Kiſsling (1) veröffentlicht eine kritische Besprechung der *Nicotinbestimmungsmethoden* im *Tabak*, welche für die sämmtlichen älteren Methoden ungünstig ausfällt, und beschreibt sodann Seine eigene Methode. — Er zerreibt 20 g zuvor entrippten, bei 50 bis 60° getrockneten und dann pulverisirten Tabak mit 10 ccm einer verdünnten alkoholischen Natronlauge (6 g Natronhydrat in 40 ccm Wasser und 60 ccm 95 procentigem Weingeist). Dann schüttet Er den Tabak in eine Hülse aus Filtrirpapier und extrahirt in Tollens' Extractionsröhre mit circa 100 ccm Aether. Nach 2 bis 3 Stunden destillirt Er den Aether gröſstentheils ab, versetzt den Rückstand mit 50 ccm sehr verdünnter Natronlauge und treibt das Nicotin mit Dampf ab. Je 100 ccm des Destillats werden gesondert aufgefangen und mit Schwefelsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator titrirt. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, mehr als 400 ccm abzudestilliren. Eine Anzahl Beleganalysen und zur Controle der Methode angestellte Versuche werden mitgetheilt. — G. Dragendorff (2) macht zu diesem Aufsatze einige Bemerkungen.

E. R. Squibb (3) beschreibt in ausführlicher Weise eine Modification von Flückiger's (4) Verfahren der *Opiumprüfung*. Er extrahirt das nöthigenfalls zuerst mit Aether behandelte Handelsproduct mittelst Wasser (ist das Opium mit Dextrin, Zucker oder ähnlichen Stoffen verfälscht, so läſst sich ein klarer Auszug nur mit verdünntem Alkohol erhalten), versetzt die eingedampfte Lösung mit Alkohol, Aether und Ammoniak und wägt das auskrystallisirte *Morphin*, welches sich in Kalkwasser vollständig lösen muſs (Abwesenheit von Narcotin). Das *Narcotin* bleibt im Aether gelöst.

L. Legler (5) hat das Verfahren der *Theobrominbestim-*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 64. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 383. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 12, 724. — (4) Vgl. JB. f. 1869, 797. — (5) Ber. 1882, 2938 (Ausz.).

mung in *Cacao* und *Chocolade* nach Wolfram (1) in der Weise modificirt, daſs Er das Alkaloïd aus dem mit Schwefelsäure bereiteten Auszug des Untersuchungsmaterials durch phosphorwolframsaures Natrium ausfällt, nach 24 Stunden filtrirt, wieder in Alkalien löst und die mit Schwefelsäure fast neutralisirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft. Aus dem Rückstand wird das Theobromin mit Amylalkohol oder auch mit gewöhnlichem Alkohol ausgezogen; es enthält, zur Trockne gebracht, noch ein wenig Asche, welche bestimmt und in Abzug gebracht wird. In ähnlicher Weise lassen sich auch *Morphium* und *Veratrin* bestimmen.

O. Schlickum (2) giebt für die Untersuchung des *Perubalsams* auf Verfälschungen mit *Ricinusöl*, *Copaïvabalsam*, *Storax*, *Benzoë*- und *Colophoniumlösung* folgende Proben an: 1) Das spec. Gewicht darf nicht niedriger als 1,135 sein (3); andernfalls können alle genannten Verfälschungsmittel zugegen sein. 2) Durch Ausschütteln von 1 g Perubalsam mit Petrolbenzin darf nicht mehr als die Hälfte gelöst werden; andernfalls ist eine Beimischung von Ricinusöl oder Copaïvabalsam wahrscheinlich. 3) 1 g Perubalsam darf beim Schütteln mit 2 g Schwefelkohlenstoff nicht mehr als 0,16 g ungelöst lassen. Ein gröſserer Rückstand deutet auf Benzoëbeimischung. 4) 1 g Perubalsam soll mit der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure gemischt kein Aufschäumen und keinen Geruch nach schwefliger Säure geben; beim Waschen mit Wasser soll man hierbei einen hart werdenden, nicht schmierigen (Ricinusöl) Rückstand erhalten, der sich nach dem Trocknen völlig in Aether löst; bleibt ein in Aether unlöslicher Rückstand (4), der sich aber in starkem Weingeist oder in Aceton völlig löst, so ist eine Beimischung von Benzoë anzunehmen; bleibt beim Behandeln mit Weingeist ein weiſses, in Chloroform leicht lösliches Pulver *(Styrogenin)* zurück, so ist Storax zugegen. 5) Eine Lösung von 1 g Balsam in 3 g Aether soll mit 2 g Aetzammoniak von

(1) JB. f. 1878, 1085. — (2) Arch. Pharm. [3] **20**, 498; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 321. — (3) Vgl. Flückiger, JB. f. 1881, 1029. — (4) Vgl. O. Schlickum, JB. f. 1881, 1220.

0,960 spec. Gewicht geschüttelt sich leicht in zwei Schichten sondern, von denen die untere mit Essigsäure übersättigt kein Harz abscheidet (Copaïvabalsam oder Colophonium). Auf dieselben Reactionen und vorzugsweise auf das Verhalten des Perubalsams gegen Petrolbenzin gründet Er auch ein approximatives quantitatives Bestimmungsverfahren der genannten Verunreinigungen, auf dessen Details verwiesen sei.

M. Zechini (1) empfiehlt zur Prüfung des *Olivenöls* auf *Baumwollensamenöl* 10 ccm reine, farblose Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht mit 5 ccm Oel durchzuschütteln und 5 Minuten stehen zu lassen (2). An einer braunen Färbung der Mischung erkennt Er Baumwollöl.

G. Ulex (3) bestimmt den Gehalt von *Raps*- und *Senfkuchen* an *Senföl*, indem Er 50 g der gepulverten Kuchen mit $^1/_4$ Liter lauwarmem Wasser digerirt, dann das Senföl abdestillirt und im Destillat mit Brom oxydirt. Aus dem mit Chlorbaryum gefällten schwefels. Baryt berechnet sich der Schwefelgehalt und der Gehalt an Senföl.

A. R. Leeds und E. Everhart (4) führen die Analyse des *Senfs* in der Weise aus, daſs Sie aus einer gewogenen, bei 105° getrockneten Menge desselben in einem Extractionsapparate zunächst mit Aether das Oel, dann durch verdünnten Alkohol rhodanwasserstoffs. Sinapin und myrons. Kali ausziehen und endlich den Rückstand (Myrosin und Cellulose) mit $^1/_2$procentiger Sodalösung behandeln. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt, das Oel bei 100° getrocknet und gewogen; die alkoholische Lösung wird zur Trockne gebracht, gewogen, dann geglüht und abermals gewogen. Die letzte Wägung giebt die Menge des schwefels. Kali's, welche auf myrons. Kali berechnet wird; das rhodanwasserstoffs. Sinapin ergiebt sich dann durch Differenz. Die alkalische Lösung enthält das Myrosin, sie wird mit Salzsäure neutralisirt und das

(1) Gazz. chim. ital. 1882, 61; Monit. scientif. [3] **12**, 480. — (2) Vgl. M. Conroy, JB. f. 1881, 1222. — (3) Repert. anal. Chem. **2**, 3. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 389.

Myrosin mit Ritthausen's (1) Kupfervitriollösung ausgefällt. Der Rückstand der Senfprobe ist Cellulose; war der Senf mit Stärke oder Mehl verfälscht, so bleiben diese Substanzen ebenfalls im Rückstand.

Kratschmer (2) bringt zur Bestimmung des *Schmelzpunktes* der *Fette* in das Capillarröhrchen zunächst die Substanz, dann ein Quecksilbertröpfchen; das obere Ende des Röhrchens wird ebenfalls zugeschmolzen. Sobald die Substanz bis zur Verflüssigung erwärmt worden ist, sinkt der Quecksilbertropfen.

W. Lenz (3) macht darauf aufmerksam, dafs die in den Handel gebrachten *Vaselinsorten* (*Mineralfette*) nicht unbeträchtliche Mengen freier Sulfosäuren enthalten. Zur Bestimmung des Säuregehalts schlägt Er vor, 2 bis 3 g des Vaselins mit Aether anzurühren, die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol zu versetzen und dann, unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator, mit $^1/_{10}$ Natronlauge zu titriren.

Th. S. Gladding (4) bestimmt *Harz* in *Fettsäuren*, indem Er 0,5 g der letzteren in 20 ccm Alkohol von 95 Proc. löst, einen Tropfen Phenolphtaleïn (5) und dann alkoholische Kalilösung tropfenweise bis zu geringem Ueberschufs zusetzt, 10 Minuten kocht und den abgekühlten Inhalt mit Aether in einen graduirten Cylinder spült, der bis 100 ccm aufgefüllt wird. Alsdann setzt Er circa 1 g festes, fein zerriebenes Silbernitrat hinzu und schüttelt 10 bis 15 Minuten, bis sich die in Aether unlöslichen Silbersalze der Fettsäuren flockig abgeschieden haben. Das Harz bleibt im Aether gelöst und wird in einem aliquoten Theil der Lösung durch Abdampfen bestimmt, nachdem aus der letzteren durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure alles Silber entfernt ist. Für etwas gelöste Oelsäure soll 0,00235 g für je 10 ccm in Abzug gebracht werden. Die-

(1) Vgl. JB. f. 1872, 798; f. 1873, 839. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 399 (Corresp.). — (3) Arch. Pharm. [3] **20**, 678. — (4) Chem. News **46**, 159; Am. Chem. J. **3**, 416. — (5) JB. f. 1880, 674.

selbe Methode gab Ihm bei der Analyse von *Seifen* gute Resultate.

W. Lenz (1) unterwarf die für den Nachweis von *Aloë* angegebenen Reactionen einer Kritik, welche Ihn zu dem Schlusse führte, dafs das Verhalten des Benzolauszuges der Aloëlösungen gegen Alkalien (2), welches Er auf das Vorhandensein von *Chrysophansäure* zurückführt, und gegen concentrirte Schwefelsäure keine sichere Unterscheidung von den Extracten aus *Cortex Frangulae, Folia Sennae, Radix Rhei, Baccae Spinae cervinae* gewährt, ebensowenig das Verhalten der ursprünglichen Lösungen gegen Eisenchlorid und Jodjodkalium. Für sicheren Nachweis von Aloë seien nur die von Dragendorff (3) angegebenen Reactionen zu verwenden: Ausschütteln mit Amylalkohol und Prüfung des Rückstandes des verdunsteten Auszuges auf Geschmack, Verhalten gegen Brombromkalium, basisches Bleiacetat, salpeters. Quecksilberoxydul, alkalische Kupferlösung, Goldlösung, Gerbsäure und concentrirte Salpetersäure.

Zur Werthvergleichung käuflicher *Blauholzextracte* bestimmt Reinhard (4) den Gehalt derselben an Wasser, den in Aether löslichen Theil (Hämatoxylin) und den in Alkohol löslichen Theil (Hämateïn).

C. Krauch hat Seine (5) Untersuchungen über die *Holzfaserbestimmung* nach der *Weender Methode* in Gemeinschaft mit W. v. d. Becke (6) fortgesetzt.

H. Wattenberg (7) gab eine vereinfachte Modification der *Weender Rohfaserbestimmung* an.

H. Paschkis (8) vertheidigt die Methode von E. Ludwig (9) zum Nachweis von *Quecksilber* in thierischen Sub-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 220. — (2) Vgl. Borntrāger, JB. f. 1880, 1229; O. Bach, JB. f. 1874, 1025. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1022 f. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 599 (Ausz.). — (5) JB. f. 1880, 1325. — (6) Landw. Vers.-Stat. 27, 387. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 292 (Ausz.). — (8) Zeitschr. physiol. Chem. 6, 495. — (9) JB. f. 1878, 1090; f. 1880, 1236.

stanzen gegen die von V. Lehmann (1) ausgeübte Kritik. Ihm hat diese Methode, ebenso wie ihre Modification durch P. Fürbringer (2), stets gute Resultate gegeben.

S. Lustgarten (3) veröffentlichte neue Beobachtungen über den Nachweis von *Jodoform, Naphtol* und *Chloroform* in thierischen Flüssigkeiten und Organen. Sein Jodoformnachweis beruht darauf, daſs Phenolalkali (4) mit alkoholischer Jodoformlösung erhitzt ein rothes Reactionsproduct, wahrscheinlich Rosolsäure liefert. Zum Nachweis im Harn destillirt Er von demselben circa 50 ccm ab, versetzt das Destillat mit etwas Kalilauge, schüttelt mit Aether aus und löst den zur Trockne verdampften Extract in wenig Alkohol. Mit dieser alkoholischen Lösung wird die obige Reaction vorgenommen. Aehnlich ist der Nachweis von Jodoform im Blut zu führen. Naphtol und Chloroform geben, mit starker Kalilauge auf circa 50° erwärmt, eine characteristische blaue Flüssigkeit; die Farbe geht beim Stehen an der Luft in braun über. Aus dem *Harn* ist das Naphtol zunächst durch Ansäuern und Abtreiben mit Wasserdampf zu isoliren. Bei Gegenwart von färbenden Substanzen oder von Phenol und Kresol ist eine vorhergehende Reinigung durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle vortheilhaft.

Käufliches *Pankreatin* wird von D. C. Moriarta (5) in der Weise geprüft, daſs Er 0,12 g mit 5,3 ccm Wasser schüttelt, 7 Tropfen Stärkekleister zufügt und nach abermaligem Umschütteln einen Tropfen Jodtinctur zufügt. Bei gutem Pankreatin tritt die blaue Jodstärkereaction nicht ein.

Nach C. Virchow (6) läſst sich eine wissenschaftliche Methode der *Fleischcontrole* nicht auf die Bestimmung des Trockensubstanz- und des Extractgehaltes eines Fleisches gründen.

(1) JB. f. 1881, 1227 f. — (2) JB. f. 1878, 1091. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 975. — (4) 2 Thle. Phenol und 4 Thle. Aetznatron in 7 Thln. Wasser; an Stelle des Phenols kann auch Resorcin treten. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 602. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 285 (Ausz.)

H. Hager (1) behandelt zur Prüfung des *Honigs* diesen mit Weingeist von 0,828 spec. Gewicht, filtrirt und untersucht den Rückstand mikroskopisch. Ergiebt diese Prüfung Anwesenheit von Stärkemehl, so wird der Filterrückstand mit der 20- bis 30fachen Menge 68procentigen Weingeistes ausgezogen und getrocknet, dann mit 2procentiger Schwefelsäure 5 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der aus der Stärke entstandene Traubenzucker wird mittelst alkalischer Kupferlösung quantitativ bestimmt.

N. Saidemann (2) stellte bekannte Methoden über die Untersuchung des *Bienenwachses* (3) zusammen.

A. van Bastelaer (4) bestimmt den *Wassergehalt* der *Butter* durch Trocknen bei 100 bis 120°, ihren *Fettgehalt* durch Extraction des Rückstandes mit Benzol und abermaliges Trocknen; hierauf äschert Er ein und erhält durch die Gewichtsdifferenz den *Caseïngehalt*. Der Rückstand ist *Kochsalz*. — Das Verfahren der Butteranalyse von Hehner (5) wird von Dalican (6) besprochen und modificirt. — J. Munier (7) hat einige *Buttersorten* ein Jahr hindurch jeden Monat auf ihren Gehalt an flüchtigen und festen Fettsäuren (8) untersucht und fand den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im October bis Januar am niedrigsten, während im Februar eine plötzliche, bis August anhaltende Steigerung eintrat. In umgekehrtem Verhältniſs fällt und steigt der Gehalt an festen Fettsäuren. Die von Reichert (9) u. A. festgestellte untere Grenze eines Verbrauchs von 12,5 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali für gute Butter findet Er bedeutend zu hoch; nach Ihm muſs man für die verschiedenen Monate auch verschiedene untere Grenzen ansetzen.

L. Janke (10) hat Seine im Jahresbericht bereits erwähn-

(1) Chem. Centr. 1882, 422. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 780. — (3) Vgl. JB. f. 1872, 920; f. 1874, 942; f. 1880, 1230; f. 1881, 1223. — (4) Chem. Centr. 1882, 731 (Ausz.). — (5) JB. f. 1874, 1050; f. 1877, 1095. — (6) Monit. scientif. [3] **12**, 989. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 394. — (8) Vgl. Hehner, JB. f. 1877, 1095 und Reichert, JB. f. 1879, 1075. — (9) JB. f. 1879, 1075. — (10) Chem. Centr. 1882, 13, 27.

ten (1) Beiträge zur Untersuchung der *Milch* vervollständigt. — E. Egger (2) hat vergleichende Bestimmungen des *Fettgehalts* der *Milch* durch Gewichtsanalyse, mittelst des Lactobutyrometers und der aräometrischen Methode von Soxhlet (3) angestellt und gelangt für die letztere Bestimmungsmethode zu günstigen Resultaten. — W. Lenz (4) berichtete über neuere Methoden der *Milchanalyse*, welche theilweise bereits im Jahresbericht (5) Erwähnung gefunden haben. — F. Soxhlet (6) hat Seine *aräometrische Fettbestimmungsmethode* (7) jetzt auch für solche *Milch* erweitert, deren Fettgehalt weniger als 2,1 Proc. beträgt. Für solche Magermilch war Seine Methode bisher nicht anwendbar, da es nicht gelang, die Aetherfettschicht zur Abscheidung zu bringen. Schüttelt man Milch von circa 1 Proc. Fettgehalt mit Aether unter Zusatz von Kalilauge, so bildet sich eine gallertartige, opodeldokähnliche Masse. Es ist Ihm nun gelungen, durch Zusatz von Seifenlösung eine klare Abscheidung der Schichten zu bewerkstelligen. 15 g Stearin werden in 25 ccm Alkohol und 10 ccm Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht gelöst und mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung werden zu 200 ccm Magermilch 0,4 bis 0,5 ccm gesetzt; im Uebrigen wird nach der früheren Vorschrift verfahren. Eine Tabelle zur directen Ermittelung des Fettgehalts von 0 bis 2,07 Proc. aus dem spec. Gewichte der Aetherfettlösung ist beigegeben. — O. Hehner (8) stellte zur Ermittelung von dem *Fettgehalte* der *Milch* aus dem spec. Gewicht derselben und ihrer Trockensubstanz folgende Formel auf: $S = \frac{G + T.0,725}{4,33}$, worin S die Trockensubstanz ohne Fett, G das spec. Gewicht, T den Gesammtrückstand bedeuten, während die Constanten aus einer Reihe von Versuchen hergeleitet sind. Der Fettgehalt ergiebt sich dann als T—S. Eine Ta-

(1) JB. f. 1880, 1348. — (2) Zeitschr. Biol. 17, 110. — (3) JB. f. 1881, 1224. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 282 (Ausz.). — (5) JB. f. 1881, 1224 ff. — (6) Chem. Centr. 1882, 533. — (7) JB. f. 1881, 1224. — (8) Ber. 1882, 2934 (Ausz.).

belle zur Berechnung des Nichtfetts in der Trockensubstanz aus dem spec. Gewicht und dem Gesammtrückstand ist beigegeben.

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes der *Milch* verwendet H. Hager (1) Papierbecher. Ueber *Caseïn*bestimmung macht Er gleichfalls Angaben. — C. Arnold (2) verwendet zur *Milchanalyse* eine mit Watte gefüllte Chlorcalciumröhre, in welcher die Milch durch einen heifsen Luftstrom ausgetrocknet wird. — D. Fuchs (3) betrachtet einen Salpetersäuregehalt der *Milch* als Beweis der Verdünnung mit Wasser. — Die *Lactobutyrometerprobe* ist durch O. Dietzsch (4) modificirt worden.

E. Meifsl (5) führt den Nachweis von *Benzoësäure* in der *Milch* durch Eindampfen der mit Kalkwasser alkalisch gemachten Milch zur Trockne unter Zusatz von Gypspulver, Ausziehen des getrockneten und mit Schwefelsäure befeuchteten Rückstandes mit 50procentigem Alkohol und nochmaliges Ausziehen des alkoholischen, abgedunsteten Extracts mit Aether; beim Verdunsten des letzteren bleibt die Benzoësäure in nahezu reinem Zustande zurück. Zur quantitativen Bestimmung trocknet Er bei 60°, wägt, vertreibt die Benzoësäure durch Sublimation und wägt den Rückstand zurück. Zur Prüfung auf *Borsäure* empfiehlt Er 100 ccm Milch mit Kalk alkalisch zu machen, einzudampfen, zu veraschen und den Rückstand mit Salzsäure auszuziehen; nach dem Filtriren wird zur Trockne gedampft, mit wenig stark verdünnter Salzsäure und mit Curcumatinctur befeuchtet und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Bei einem Gehalt von 0,001 bis 0,002 Proc. Borsäure in der Milch erscheint der Rückstand noch deutlich zinnober- bis kirschroth gefärbt. Eine Trennung der Borsäure von den anderen Aschebestandtheilen läfst sich durch auf einander folgendes Ausziehen mit kaltem Wasser und sodann mit ammoniakhaltigem Wasser,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 282 (Ausz.). — (2) Daselbst 1882, 283 (Ausz.). — (3) Daselbst. — (4) Daselbst 1882, 284 (Ausz.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 531.

oder durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligen, in beiden Fällen aber nur unter starkem Verlust.

A. Rémont (1) hat Sein Verfahren zur Bestimmung der *Salicylsäure* im Wein und Bier (2) auch auf *Milch* und *Butter* angewandt.

W. Bachmeyer (3) will einen Zusatz von *Soda* zur *Milch* dadurch nachweisen, daſs Er zu je 15 ccm derselben 3,5 und 10 ccm mäſsig starke *Tannin*lösung setzt. Nach 8- bis 12 stündigem Stehen der Proben, welche auch nach Tanninzusatz noch schwach alkalisch oder neutral reagiren müssen, zeigen dieselben noch bei einem Sodagehalt von 0,3 g per Liter eine schmutzig blaugrüne Farbe, welche beim Ansäuern sich vorübergehend in Roth umwandelt. Zu bemerken ist aber, daſs bei Zusatz von sehr wenig Tannin auch in normaler Milch durch das in derselben enthaltene freie Alkali ähnliche Erscheinungen hervorgerufen werden.

M. Gröger (4) bespricht die von O. Hausamann (5) angegebene Methode zur Bestimmung von *Neutralfett* in *Fettsäuregemengen* und macht auf die langsame Verseifung des Neutralfetts beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge aufmerksam. Zur vollständigen Verseifung von 3 bis 5 g Fett muſs 30 Minuten lang gekocht werden. Für beliebige Gemenge aus Neutralfett und irgend welchen freien Fettsäuren erweitert Er die Methode Hausamann's in der Weise, daſs Er nach dem Titriren der Fettsäuren mit Normalalkali mit so viel Wasser verdünnt, daſs ein Weingeist von 20 bis 25 Proc. Tr. entsteht, in welchem die Kaliseifen noch vollkommen löslich, das Neutralfett fast unlöslich ist. Er schüttelt alsdann das Neutralfett mit Aether aus und bestimmt im Rückstande das Aequivalentgewicht der Fettsäuren, nachdem Er sie abgeschieden, gewaschen und getrocknet, durch Titriren mit alkoholischer Kalilauge. Unter gewissen Voraussetzungen kann dieſs Verfahren eine wesentliche Vereinfachung erfahren (6).

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 547. — (2) JB. f. 1881, 1217. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 548. — (4) Dingl. pol. J. **244**, 308. — (5) JB. f. 1881, 1226. — (6) Dingl. pol. J. **246**, 286.

J. David (1) führt die Bestimmung des *Glycerins* in *Fetten* so aus, daſs Er 100 g von dem thierischen oder animalischen Fett in einer Schale mit 65 g Barythydrat zusammenschmilzt; wenn der gröſste Theil des Hydratwassers entwichen ist, 80 ccm Alkohol von 95 Proc. zufügt und die Masse bis zur Erhärtung gut durchrührt. Das Glycerin wird durch Auskochen mit Wasser ausgezogen, der überschüssige Baryt durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure entfernt und die Flüssigkeit durch Eindampfen auf 60 ccm gebracht. Das spec. Gewicht dieser Lösung giebt Ihm den Gehalt an Glycerin aus empirisch ermittelten Tabellen.

M. Giunti (2) vertheidigte Seine (3) Angabe, daſs *Fledermausguano* nicht unbeträchtliche Mengen von *Kupfer* enthalte, gegen Schiff und A. Karwowsky (4).

Gerhardt (5) theilte einige neue *Gallenfarbstoffreactionen* mit. Der Chloroformauszug von ikterischem *Harn* färbt, mit Terpentinöl und verdünnter Kalilauge oder mit Kalilauge und wenig Jodjodkalium gemischt, die wässerige Lösung unter Biliverdinbildung grün (6). Urobilinhaltiger Harn zeigt, mit Jod versetzt und mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, grüne Fluorescenz.

G. Firnig (7) hat nach dem von Habel und Fernholz (8) angegebenen Verfahren der Chlorbestimmung auch bei der Bestimmung der Chloride pathologischer *Harne* richtige Resultate erhalten.

F. Czapek (9) modificirte Neubauer's (10) Verfahren zur *Bestimmung* der *Oxalsäure* im *Harn*, welche Modification wesentlich in Handgriffen besteht.

Die *Zuckerbestimmung* im *Harn* mittelst Fehling'scher Lösung kann nach A. Robin (11) durch Anwesenheit anderer reducirender Substanzen zu Irrthümern Veranlassung geben.

(1) Compt. rend. **94**, 1477. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 17. — (3) JB. f. 1881, 1295. — (4) JB. f. 1881, 1055. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 302 (Ausz.). — (6) Vgl. S. Capranica, JB. f. 1881, 1047. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 299 (Ausz.). — (8) JB. f. 1880, 1236. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 473 (Ausz.). — (10) JB. f. 1869, 978. — (11) Monit. scientif. [3] **12**, 702.

Worm Müller (1) hat über die Bestimmung des *Zuckers* im *Harn* durch Kupfersulfat und Kalilauge Versuche angestellt (2).

H. Hager (3) weist *Morphin* im *Harn* nach durch Reduction von Silbernitrat- oder Quecksilbernitratlösung. Zur quantitativen Bestimmung wird $^1/_2$ Liter Harn mit 1 g Oxalsäure versetzt und nach einer Stunde filtrirt. Das auf 4,5 ccm eingedampfte Filtrat wird mit 4 g Kalkhydrat gemischt, mit 20 bis 30 ccm Wasser extrahirt, der Auszug wiederum eingedampft und mit 3 bis 4 ccm Salmiaklösung versetzt.

v. Jaksch (4) beschäftigte sich mit der bei Erkrankungen auftretenden *Rothfärbung* der *Harne* durch *Eisenchlorid* (5). Die Rothfärbung ist weniger beständig als die ähnlichen Färbungen, welche Eisenchlorid mit ameisens. und essigs. Salzen, Phenol, Salicylsäure und Sulfocyansäure giebt.

E. Branly (6) beschreibt die optischen Methoden der Bestimmung des *Hämoglobins* im Blute, so wie die dazu dienenden Apparate. Er empfiehlt das von Ihm benutzte *Polarisations-Spectrophotometer*. Infolge der Proportionalität zwischen Absorption und der Quantität des Hämoglobins genügt es, die Absorptionsfähigkeit einer reinen und titrirten Hämoglobinlösung ein- für allemal zu messen, um dann den Hämoglobingehalt jedes Blutes damit bestimmen zu können. Er stellt die Identität der färbenden Materie für Blut verschiedenen Ursprungs fest; das zur Untersuchung verwandte Blut mufs frisch sein, d. h. es mufs bei einer Temperatur von 15° höchstens 10 Stunden nach der Entnahme untersucht werden. Eine Anzahl zum Zweck physiologischer und pathologischer Untersuchungen angestellte Bestimmungen werden mitgetheilt.

J. Joffre (7) hat bekannte Reactionen der *Farbstoffe* zu einem analytischen Gang ihrer Entdeckung auf *Garn* und *Geweben* zusammengestellt. Als Reagentien dienen Ihm : eine

(1) Chem. Centr. 1882, 521 (Ausz.). — (2) Vgl. diesen JB. S. 1305. — (3) Chem. Centr. 1882, 590 (Ausz.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 475. — (5) Siehe A. Deichmüller, JB. f. 1881, 1054; B. Tollens, daselbst; L. Siebold und T. Bradburg, JB. f. 1881, 1228. — (6) Ann. chim. phys. [5] 27, 238. — (7) Chem. News 46, 211, 250, 260; Monit. scientif. [3] 12, [illegible].

Lösung von Aetzkali in 10 Thln. Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Eisensulfat und concentrirte Zinnchlorürlösung.

Apparate.

K. Trobach (1) und D. Monnier (2) haben sich *Filtrirvorrichtungen* patentiren lassen. — A. Riche (3) beschreibt die Anordnung eines Apparates zur elektrolytischen Bestimmung von *Blei, Kupfer, Zink* und *Nickel.* — Ein Apparat zum Auffangen und Messen von *Gasen* wird von R. Schmitt (4) angegeben. — L. Perrier (5) hat ein Patent auf ein *Dampfmanometer* erhalten. Ein Apparat zum Auffangen und Bestimmen von *Gasen* findet sich in den Beiblättern zu den Annalen der Physik und Chemie beschrieben (6). — N. W. Sokoloff (7) beschreibt eine Modification des Bunsen'schen Eudiometers. — E. W. Morley (8) vergleicht die Genauigkeit der Apparate von Jolly, von Bunsen und von Franklin und Ward zur Bestimmung des *Sauerstoff*gehalts der *Luft* und findet den wahrscheinlichen Fehler am kleinsten bei Jolly's Apparat. — Derselbe (9) macht Bemerkungen zur Construction eines Apparates für genaue *Gasanalysen.* — W. Harcourt (10) beschreibt als *Aerorthometer* ein Instrument zur Correction der Gasvolume. — H. Schellhammer (11) beschreibt einen neuen Apparat zur *Gasanalyse.* — C. Winkler (12) giebt einen *Absorptionsapparat* für die Elementaranalyse an, den Er, mit Schwefelsäure gefüllt, namentlich zur Absorption von

(1) Dingl. pol. J. **243**, 248. — (2) Daselbst **246**, 370. — (3) Dingl. pol. J. **243**, 248. — (4) Daselbst. — (5) Daselbst **243**, 250. — (6) Ann. Phys. Beibl. **6**, 518. — (7) Ber. 1882, 1167; Bull. soc. chim. [2] **38**, 170. — (8) Chem. News **45**, 259. — (9) Chem. News **45**, 273. — (10) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 166. — (11) Chem. Centr. 1882, 424. — (12) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 545.

Wasserdampf verwendet hat. Er warnt vor dem Gebrauch des Chlorcalciums beim Trocknen kohlensäurehaltiger Gasgemenge. — P. Regnard (1) beschreibt einen Apparat, der dazu dient, die Entwickelung oder Absorption eines *Gases* mit Hülfe eines *galvanischen* Stromes und der graphischen Methode als Curve zu *registriren*. Er hat denselben namentlich für das Studium des Verlaufs der Gährung so wie der Sauerstoffabsorption bei der Respiration von Thieren benutzt. — A. Michaëlis (2) ermöglicht durch passende Abänderungen einer Weckeruhr den *automatischen Verschlufs* einer *Gasleitung* zu einer innerhalb 12 Stunden vorherbestimmten Zeit. — Cl. Winkler (3) beschreibt die Einrichtung eines neuen *Schwefelwasserstoffentwickelungsapparates*. — H. Grouven (4) hat sich einen *Apparat* zur *Bestimmung* des *Stickstoffs* in organischen Stoffen patentiren lassen. Er verbrennt dieselben in Wasserdampf von 700° und leitet die Dämpfe über eine Contactmasse, welche die vollständige Ueberführung in kohlens. Ammoniak vermitteln soll. — Th. S. Gladding (5) beschreibt einen *Stickstoffbestimmungsapparat*, bestehend aus einer Quecksilberluftpumpe und einem Sammelrohr für den Stickstoff. — C. R. Tichborne (6) verbindet bei der Bestimmung des *Ammoniaks* im *Trinkwasser* durch Destillation die Vorlage noch mit zwei Kugelröhren, die Er mit ammoniakfreiem Wasser beschickt. Der Inhalt der ersten Röhre wird nach beendeter Destillation mit demjenigen der Vorlage vereinigt, während die zweite dazu dient, eine Verunreinigung des Destillats durch etwa in der Luft vorhandenes Ammoniak zu verhindern. — P. T. Austen und F. A. Wilbur (7) geben einen Apparat an zur genauen Ablesung der Farben bei Nefsler's Ammoniakbestimmung. Ein *Luftthermometer* wird von O. Pettersson (8) beschrieben.

(1) Compt. rend. **95**, 77. — (2) Ber. 1882, 1397. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 386. — (4) Dingl. pol. J. **246**, 370. — (5) Am. Chem. J. **4**, 42; Chem. News **46**, 39. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 446; Chem. News **46**, 247. — (7) Chem. News **46**, 298. — (8) Dingl. pol. J. **246**, 371.

— E. W. Morley (1) schlägt vor, die Skalen der *Thermometer* für Gasanalysen mit den Logarithmen der Grade zu versehen und giebt Anweisung zur Anfertigung solcher Skalen. — H. Schneebeli (2) beschreibt ein Luftthermometer zur Messung höherer Temperaturen. — Rücker (3) trägt der British Association einen Bericht der Commission für *Calibrirung* von *Quecksilberthermometern* vor. — Silas W. Holman (4) erläutert ebenfalls eine Methode der *Thermometercalibrirung*. — R. Kleemann (5) giebt eine Luftpumpe zur Evacuation und Compression mit Selbststeuerung an. — J. H. Warden (6) beschreibt einen *Filtrirheber* zur klaren Scheidung ätherischer Lösungen von einer wässerigen Schicht und von festen Körperchen. — P. Casamajor (7) beschreibt einen neuen *Filtrirapparat*, so wie *Filtrirscheiben* (8). Im Anschlufs daran macht B. Jeanneret-Grosjean (9) Bemerkungen über *Filtration unter Druck*. — Ein einfacher Apparat zum Auswaschen von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten wird von M. Goldstein (10) angegeben. — L. Liebermann (11) giebt einen Apparat an für die *Schmelzpunktbestimmung* leichtflüssiger Metalle und Legirungen. Das Princip desselben beruht auf Unterbrechung eines galvanischen Stroms im Momente der Schmelzung. — C. F. Cross und E. J. Bevan (12) geben einen neuen Apparat an zur Bestimmung des *Schmelzpunkts*. — H. Schulz (13) giebt einen *Spectralapparat* an, um Absorptionsspectra zweier Flüssigkeiten gleichzeitig mit einander zu vergleichen. — Ein *Spectroskop* zur Untersuchung von Metallspectren wird ebendaselbst (14) beschrieben. — Krüfs (15) erläutert eine Verbesserung der von Vierordt (16) zum Zwecke quantitativer Analyse angegebenen Einrichtung; Seine Modification gestattet

(1) Chem. News **45**, 258. — (2) Arch. ph. nat. [3] **8**, 244. — (3) Chem. News **46**, 142. — (4) Phil. Mag. [5] **14**, 294. — (5) Ann. Phys. Beibl. **6**, 434. — (6) Chem. News **45**, 69. — (7) Chem. News **45**, 148; Monit. scientif. [3] **12**, 884. — (8) Chem. News **46**, 8. — (9) Chem. News **45**, 67. — (10) Ber. 1882, 1213 (Ausz.). — (11) Ber. 1882, 435. — (12) Chem. News **45**, 39. — (13) Ann. Phys. Beibl. **6**, 674. — (14) Ann. Phys. Beibl. **6**, 675. — (15) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 182. — (16) JB. f. 1870, 171.

eine zur optischen Axe symmetrische Erweiterung des Doppelspaltes. — Als *Polarispectromikroskop* beschreibt A. Rollett (1) ein Instrument, welches hauptsächlich zur Untersuchung mikroskopischer Objecte auf Doppelbrechung bestimmt ist. — Andere Neuerungen von *Spectralapparaten* werden von Fr. Fuchs, A. Ricco, W. Wernicke, H. Goltzsch, G. G. Stokes, F. Miller (2) angegeben. — W. Ostwald (3) giebt Anleitung zur Anfertigung und Correction von *Büretten*. — M. Alexéeff (4) hat ein modificirtes *Pyknometer* hergestellt. Eine *Pipette* wird von A. Meyer (5) angegeben. — Einige sehr einfache *Laboratoriumsapparate*, Abdampfpfannen und Kühler werden von A. C. Abraham (6) beschrieben, ein neuer *Kühler* von Fr. Anderlini (7). — Ueber *Schalen* und *Trichter* aus *Papier-maché* finden sich in der Zeitschrift für analytische Chemie (8) einige Mittheilungen. — Ein *Wasserbad* mit constantem Niveau wird von Fr. Schimmel (9) beschrieben. — Neuerungen an *Gasbrennern* werden angegeben von C. Defries, O. Grothe, C. W. Siemens, Fr. Siemens, C. Clamont, A. M. Khotinsky, Q. L. Brin, B. Andreae, L. Fredholm und W. Lönholdt (10). — C. H. Wolff (11) beschreibt eine Modification des von Thörner (12) angegebenen *Destillationsapparats* als geeignet für die Bestimmung von Essigsäure im Wein und Bier. — A. Koppe (13) hat sich ein *Löthrohr* mit continuirlichem Luftstrom patentiren lassen. — J. J. Hesz (14) hat ebenfalls ein neues Löthrohr construirt. — F. Bellamy (15) giebt ein *Sicherheitsrohr* für Gasentwickelungsapparate an, welches nur *eine* Durchbohrung des Korks erfordert. — E. Thorn (16) hat Seinen Extractionsapparat (17)

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 554 (Ausz.). — (2) Daselbst 1882, 555 (Ausz.). — (3) J. pr. Chem. [2] **25**, 452. — (4) Bull. soc. chim. [2] **38**, 163 (Corresp.). — (5) Arch. Pharm. [3] **20**, 524. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 921. — (7) Gazz. chim. ital. **12**, 128. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 249, 403. — (9) Dingl. pol. J. **244**, 150. — (10) Dingl. pol. J. **244**, 442 f. — (11) Chem. Centr. 1882, 105. — (12) JB. f. 1876, 1052. — (13) Chem. Centr. 1882, 238. — (14) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 404. — (15) Chem. Centr. 1882, 420. — (16) Dingl. pol. J. **246**, 374. — (17) JB. f. 1881, 1236.

modificirt. — C. Völckner (1) beschreibt ein neues *Calorimeter*. — J. E. Reynolds (2) giebt einen Apparat an für die *Verflüssigung* von *Ammoniak*. — H. Hager (3) beschreibt ein einfaches *Colorimeter*. — R. Eisenmann (4) giebt einen *Apparat* an, um durch Einblasen von *Ozon* die Verunreinigungen des *Spiritus* zu zerstören. — E. Egasse (5) hat einen *Apparat* zur Herstellung von *Wasserstoff* angegeben.

(1) Dingl. pol. J. **246**, 375. — (2) Chem. Soc. J. **41**, 259. — (3) Chem. Centr. 1882, 422. — (4) Chem. Centr. 1882, 427. — (5) Dingl. pol. J. **244**, 54.

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle, Legirungen.

L. Faucheux (1) referirte über die Nutzbarmachung von *industriellen Rückständen.*

Blas und Miest (2) wollen zur Gewinnung von *Metallen* mittelst *Elektricität* die betreffenden Erze als positive Pole in Lösungen hängen; Schwefel, Arsen u. s. w. fallen am positiven Pol, die Metalle schlagen sich am negativen Pol nieder.

H. Meidinger (3) besprach die Anwendung der *magnetelektrischen Maschinen in der Metallurgie.* In der *Galvanoplastik* werden dieselben in gröfseren Etablissements jetzt an Stelle von Batterien benutzt. Bei Anwendung einer Pferdestärke kann man in der Stunde niederschlagen mittelst einer Gramme'schen Maschine nach Fontaine 900 kg Silber oder 300 kg Kupfer, mittelst der Siemens und Halske'schen Maschine 1200 kg Silber oder 400 kg Kupfer. Im *Hüttenwesen* kann man die Maschinen anwenden, um Metalllegirungen zu zerlegen und deren einzelne Bestandtheile für sich zu gewinnen. Das Verfahren hat seine Anwendung bis jetzt vorzugsweise bei

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 71. — (2) Chem. News **46**, 121. — (3) Chem. Centr. 1882, 238 (Ausz.).

der Herstellung des Kupfers und in den Affiniranstalten zur Scheidung des *Kupfers* von *Silber* und *Gold* aus alten Münzen gefunden. Die Ausübung beruht im Princip darauf, dafs, wenn eine Legirung den positiven oder löslichen Pol, die sogenannte Anode, einer Zersetzungszelle bildet, in welcher die leitende Flüssigkeit eine verdünnte Mineralsäure oder die Lösung eines sauren Mineralsalzes mit gleichem oder positiverem Metall als das positivste der Legirung bildet, dafs dann von dieser Legirung blofs dieses positivste Metall durch den Strom aufgelöst wird, während die anderen Metalle als solche zurückbleiben; am anderen Pol hingegen wird nur das negativste Metall niedergeschlagen. Die Ströme dürfen eine gewisse Stärke allerdings nicht überschreiten, da das Gesetz dann nicht mehr genau zutrifft; es bleibt auch sonst noch mancherlei zu berücksichtigen, so das Verhältnifs der Mengen der Bestandtheile der Legirung, die man zerlegen will. Die Legirung einer Münze, welche aus Kupfer, Silber und Gold besteht, giebt als Anode in einem mit Schwefelsäure angesetzten Kupfervitriolbad nur ihr Kupfer in Lösung, Silber und Gold bleiben zurück; am negativen Pol scheidet sich Kupfer aus, auch dann allein solches, wenn etwa Zink oder Eisen, eben so wie alkalische Metalle, in dem Bad gelöst sein sollten. William Siemens zeigte, dafs man mittelst einer dynamo-elektrischen Maschine, die 4,2 Pferdestärken verbraucht, in einer Viertelstunde 1 kg *Stahl* schmelzen kann, nachdem vorher der Schmelztiegel etwa in derselben Zeit in's Weifsglühen gebracht worden war. Aufserdem werden die Maschinen angewendet um Magnete darzustellen, welche aus einem Gemisch Eisentheile ausziehen. Werner Siemens baute eine Maschine, mittelst deren es gelingt, eisenhaltige Erze von anderen zu trennen. Sie dienen auch in Porcellanfabriken, um den Kaolin von Eisenoxyd zu reinigen.

Nach C. W. Siemens und A. K. Huntington (1) gelingt es unter Anwendung von 5 Dynamomaschinen, welche

(1) Chem. News **46**, 163.

durch eine Maschine von 12 Pferdekräften getrieben einen Strom von 250 bis 300 Ampères lieferten, leicht gröfsere Mengen von *Platin*, *Nickel*, *Wolfram* und anderen Metallen zu schmelzen. 10 kg *Stahl*feilen schmolzen in einer Stunde, 3 kg *Schmiedeeisen* in 20 Minuten; 350 g *Kupfer*, unter Kohlenstaub geschmolzen, waren nach $^1/_2$ Stunde fast völlig verdampft. Die Menge des zu schmelzenden Stoffs und die Schmelzdauer sind abhängig von dem Temperaturunterschied zwischen Schmelz- und Verdampfungspunkt und dem Wärmeleitungsvermögen desselben.

Auf eine Reihe von Artikeln (1) in Dingler's Journal, welche Neuerungen im *Hüttenwesen* besprechen, mag, da dieselben im Wesentlichen technische Details, Beschreibungen von Apparaten u. s. w. bringen, hier verwiesen sein.

Bouilhet (2) referirte über die gegenwärtig gebräuchlichen *Methoden der Galvanoplastik*. Die Fabrik von Christofle in Paris schlägt jährlich mehr als 6000 kg Silber galvanisch nieder; seit ihrem Bestehen (1842) hat sie 169000 kg Silber verarbeitet. Die Dicke des galvanischen Silberüberzugs ist im Mittel eine solche, bei welcher 3 g auf 1 qcm kommen. Die jährlich zur galvanischen Versilberung verbrauchte Silbermenge schäzte Er auf 125000 kg. Ueberzüge von *grünem oder rothem Gold* werden durch Zusatz von Silber resp. Kupfer zum Goldbad erhalten. Zu diesem Behuf läfst man durch ein gewöhnliches braunes Goldbad, welches 5 bis 6 g Gold auf 1 Liter enthält, einen elektrischen Strom hindurchgehen, wobei man als positive Elektrode eine Platte aus reinem Silber anwendet. Sobald das am negativen Pol sich niederschlagende Metall die gewünschte grüne Farbe angenommen hat, wird der Strom unterbrochen, die Silberelektrode wird durch eine solche aus grünem Gold ersetzt, und nun kann das Bad weiter zum Vergolden angewendet werden. Um rothes Gold als Niederschlag

(1) Dingl. pol. J. **243**, 398; **244**, 218; **245**, 333, 453; **246**, 141, 241, 433, 474, 508. — (2) Chem. Centr. 1882, 461 (Ausz.); Monit. scientif. [3] **12**, 155.

zu erhalten, verfährt man in ganz gleicher Weise, mit dem einzigen Unterschied, daſs man statt des Silbers Kupfer anwendet. Das Verhältniſs der Bestandtheile in den Bädern ist das umgekehrte von dem der Niederschläge. So ist das grüne Stangengold aus $^2/_3$ Gold und $^1/_3$ Silber zusammengesetzt und das Bad, woraus es niedergeschlagen wird, aus $^1/_3$ Gold und $^2/_3$ Silber. Zur Herstellung eines theilweise galvanischen Ueberzugs bei einem metallischen Körper wird die Zeichnung, welche schlieſslich in Silber oder Gold ausgeführt sein soll, auf den zu überziehenden Gegenstand mit Bleiweiſs aufgetragen. Darauf überzieht man den übrigen Theil der Oberfläche mit einem Firniſs, welcher weder in Säuren noch in Alkalien angegriffen wird und bringt das Ganze so vorbereitet in ein Bad von sehr verdünnter Salpetersäure und zwar als positiven Pol einer Batterie, deren Strom durch das Bad geleitet wird. Dadurch wird das Bleisalz aufgelöst und das Metall an diesen Stellen angegriffen. Ist die Einwirkung der Säure genügend vorgeschritten, so hebt man den Gegenstand heraus, spült ihn ab und bringt ihn sogleich als negative Elektrode in ein sehr schwaches galvanisches Silber- resp. Goldbad. Dort bildet sich nun ein Niederschlag des betreffenden Edelmetalls, der in den durch Einwirkung der Säure entstandenen Vertiefungen sehr fest haftet. Sind diese Vertiefungen ausgefüllt, so wird das Verfahren unterbrochen, der Firniſs entfernt und der Gegenstand einem Poliren mit der Hand unterworfen, welches den Zweck hat, den meist etwas erhabenen Niederschlag mit der Oberfläche des Gegenstandes abzugleichen. Soll ein Gegenstand in mehrmaliger Wiederholung ausgeführt werden, so benutzt man diese Methode zur Herstellung eines Modells und stellt dann mit Hülfe der galvanoplastischen Methoden den Gegenstand mit den vertieften Zeichnungen dar. Das Dekoriren geschieht in der oben beschriebenen Weise. Zur Nachbildung von erhabenen Gegenständen auf galvanischem Wege dient in der Fabrik von Christofle ein von Gaston Planté vorgeschlagenes Verfahren. Bei demselben dient als negative Elektrode das leitend gemachte Innere eines Abgusses des nach-

zubildenden Gegenstandes, als positive Elektrode eine Bleielektrode, deren Form sich der negativen Elektrode möglichst anschmiegt. Diese Bleielektrode ist mit Löchern versehen, um der Flüssigkeit freie Circulation zu gestatten. Das Blei bedeckt sich sehr bald mit einer leichten Oxydschicht, wird dann der Sitz einer Sauerstoffentwicklung und wird nicht weiter angegriffen. Diese Sauerstoffentwicklung ist für die Regelmäfsigkeit der Erneuerung der Flüssigkeit von grofser Wichtigkeit. Die *Vernickelung* und galvanoplastische Nachbildung von Gegenständen in Nickel erfolgt in ammoniakalischen Bädern. Für das schöne Aussehen und die gute Haltbarkeit des Ueberzugs ist Hauptbedingung, dafs die Bäder neutral oder nahezu neutral sind und auch während der Operation neutral erhalten werden, sonst wird der Ueberzug grau und brüchig. Die Gegenwart von Kali oder Natron in einem neutralen ammoniakalischen Bad stört keineswegs, doch ist das beste Nickelbad ein neutrales doppelt-schwefels. Ammoniakbad. An Stelle der galvanischen Batterien dienen jetzt meistens Gramme-Maschinen, wodurch die Herstellungskosten sehr vermindert werden. — In einem Aufsatz über *Vernickeln des Eisens* in Nordamerika (1) wird als Vernickelungsflüssigkeit eine Auflösung von 340 g Nickelammoniumsulfat in 4,543 Liter Wasser empfohlen.

Boudreaux Vater und Sohn (2) konnten *Nickel* in beliebigen Dichten *galvanoplastisch* niederschlagen und empfehlen das Verfahren besonders für Clichés.

W. Spring (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die *Verbindung verschiedener Substanzen durch starken Druck* fortgesetzt und glaubt jetzt folgenden allgemeinen Satz aufstellen zu können : *Die Materie nimmt den Zustand ein, welcher dem Volumen, welches die Materie einzunehmen gezwungen ist, entspricht.* Nach Seinen Versuchen geht gelbes *Quecksilberjodid* durch Druck in das rothe krystallinische Quecksilberjodid, welches gröfseres spec. Gewicht besitzt, über. Die Wood'sche

(1) Chem. Centr. 1882, 541 (Ausz.). — (2) Chem. Centr. 1882, 495 (Ausz.). — (3) Ber. 1882, 595. — (4) JB. f. 1878, 63; f. 1880, 82.

Legirung entsteht, wenn man ein Pulver von Feilspähnen von Wismuth, Cadmium und Zinn in den richtigen Verhältnissen mischt und diese Mischung einem Drucke von 7500 Atmosphären aussetzt. Unter denselben Bedingungen wurde die Rose'sche *Legirung* aus einem Gemisch von Blei, Wismuth und Zinn erhalten. Schwieriger liefs sich *Messing* aus Zink und Kupfer erhalten, weil das spec. Gewicht der Legirung fast der des Kupfers und Zinks gleich ist. Eine mit Silber galvanoplastisch überzogener Platindraht lieferte nach einer Beobachtung von Romna beim Ausziehen einen Draht, von welchem das Silber durch Salpetersäure nicht entfernt werden konnte, so dafs das Platin als Draht zurückblieb. Es ging vielmehr das ganze Metall in Lösung, weil sich beim Ausziehen *Silber* und *Platin* zu einer Legirung vereinigt hatten.

E. Reyer (1) liefs durch Smita einige *Hartbronzen der Alten* untersuchen und theilte die Resultate mit. Die Bronzen hatten folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.
Kupfer	87,25	83,65	85,05	88,06
Zinn	13,08	15,99	14,38	11,76
Nickel	0,38	0,63	Spur	Spur
Eisen	Spur	Spur	Spur	Spur
Kobalt	—	—	—	Spur
Phosphor	0,25	0,054	0,106	0,027.

I. Beil von Mainsdorf; das Metall ist dicht und zäh, hellgelb, braun patinirt. Härte 5. — II. Axt von Limburg; die Legirung ist röthlich goldgelb, fest und zäh, dick grün patinirt. Wird von Feldspath kaum geritzt. — III. Schwert von Steier; das Metall ist röthlichgelb, fest und zäh, wie die Hiebspuren zeigen, mäfsig patinirt. Wird von Quarz nur schwer angegriffen. — IV. Meifsel von Peschiera; die Legirung ist hoch gelb, Härte 5.

W. Flight (2) untersuchte eine Reihe von alten *Metalllegirungen*. In einer baktrischen Münze fand Er :

Cu	Ni	Co	Fe	andere Metalle
77,585	20,038	0,544	1,048	Spuren.

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 258. — (2) Chem. Soc. J. 41, 134.

Eine altindische *Münze* enthielt :

Ag	AgCl	Au	Cu	Pb	C (Graphit)	Summe
89,120	1,328	1,253	4,337	3,735	0,075	99,848.

Eine altindische Buddhafigur hatte das spec. Gewicht 8,479 und folgende Zusammensetzung :

Ag	AgCl	Cu	Au	C (Graphit)	Summe
57,701	4,113	37,548	0,483	0,403	100,248.

Die Zusammensetzung sogenannter *Bidrai- Waare* aus Indien war:

	Zn	Cu	Pb	Au	Fe	Summe
I.	94,552	3,920	1,401	—	0,128	100,000.
II.	93,516	3,278	2,171	0,690	0,345	100,000.

Zu den ältesten eisernen Werkzeugen wird eine von Belzoni unter den Füfsen einer Sphinx von Karnak in Egypten gefundene Sichel gerechnet. Dieselbe bestand aus :

SiO_2	Magneteisen	$CaCO_3$	Fe_2O_3	H_2O	Ni	Summe
11,884	5,111	0,172	64,604	18,229	Spuren	100,000.

Ein altes Stück Eisen aus den Luftgängen der grofsen Pyramide enthielt nur Spuren von Nickel, war also kein Meteoreisen. Ein ebendaselbst gefundener kupferner Haken enthielt :

Kupfer	99,521	100,00.
Eisen	0,474[1]	

Eine egyptische Isisfigur aus Bronze bestand aus :

Cu	Fe	Pb	Ni(Co)	Sn	As	Sb	Summe
68,421	4,694	22,759	0,782	0,938	1,479	0,668	99,741.

Eine andere egyptische *Bronze* hatte folgende Zusammensetzung:

Cu	Pb	Sn	Summe
82,19	15,79	2,02	100,00.

Drei Lanzenspitzen aus Cypern bestanden besonders aus Kupfer :

	I.	II.	III.
Kupfer	97,226	98,398	99,470
Eisen	1,322	0,729	0,384
Nickel	—	0,153	0,084
Gold	0,279	0,305	—
Blei	0,076	—	—
Zinn	Spuren	—	—
Arsen	1,348	Spuren	Spuren
Phosphor	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefel	—	0,305	—
	100,251	99,890	99,938.

Von zwei Axtrücken aus Bet Sur bei Bethlehem enthielt der eine 99,557 Proc. Kupfer, Spuren von Eisen und Arsen, der andere 99,93 Proc. Kupfer nebst Spuren von Arsen, Nickel und Schwefel. — Ein *hebräischer Sekel* wog 14,2696 g, hatte das spec. Gewicht 10,527 und bestand aus :

Silber	Gold	Kupfer	Graphit	Summe
97,674	0,676	0,642	0,034	99,026.

Bronzen aus Cypern (I), aus römisch-britischer Zeit (II), aus der Zeit Alexander des Grofsen (III) und eine römische Bronze (IV) enthielten :

	I.	II.	III.	IV.
Kupfer	88,771	78,355	81,764	87,158
Zinn	8,508	10,018	10,901	10,724
Blei	1,504	9,302	5,246	2,005
Eisen	0,476	0,715	0,153	Spuren
Kobalt	0,304	—	1,222	—
Nickel	Spuren	—	Spuren	—
Phosphor	Spuren	—	—	—
Silber	—	—	Spuren	Spuren
Gold	—	—	Spuren	Spuren
	99,563	98,390	99,286	99,887.

Eine bei einer Mumie (aus der Zeit der Incas) gefundene Nadel aus Arica in Peru hatte die Zusammensetzung :

Ag	AgCl	Au	Cu	Fe	Summe
82,222	1,388	0,406	16,100	0,119	100,235.

Eine *Bronze*barre, welche in einer Tempel- oder Palastruine von Tiahuanaco bei La Paz in Bolivia gefunden wurde, bestand aus :

Cu	Sn	Fe	Ni	As	Summe
93,26	6,52	0,26	Spuren	Spuren	100,04.

Nach H. Jüptner (1) kommt seit einiger Zeit von England unter dem Namen *Arguzoïd* eine Legirung in den Handel, welche zu verschiedenen Kunstgegenständen als Ersatz für *Silber* verwendet wird. Das Arguzoïd hat das Ansehen von

(1) Dingl. pol. J. 246, 156.

Altsilber (von mit Chlorsilber in dünner Schicht überzogenem Silber), soll eine gröfsere Festigkeit und dieselbe Dehnbarkeit wie Messing besitzen und giebt nicht blofs einen schönen dichten Gufs, sondern gestattet überhaupt eine leichte Verarbeitung. Die Analyse ergab :

Sn	Pb	Cu	Ni	Zn	Fe	Summe
4,035	3,544	55,780	13,406	23,198	Spuren	99,963.

J. W. Brühl (1) zeigte, dafs man *Bronzedenkmäler*, welche sich gewöhnlich bald mit einer schwarzen Kruste, die aus Kupferoxyd, Staub und Rufs besteht, überziehen, leicht durch Abwaschen zuerst mit einer 20procentigen Lösung von kohlens. Ammoniak, dann mit verdünnter Schwefelsäure reinigen kann. Zum Erzeugen einer *künstlichen Patina* empfahl Er wiederholtes Bestreichen mit einer Lösung von etwa 20 Thln. Eisessig in 100 Thln. Knochenöl und jedesmal sofortiges Abreiben mit Wolle.

Aus einem Artikel (2) über die *chemische Verarbeitung von Metallen* möge hier Folgendes angeführt sein. G. A. Dick empfahl *Metalllegirungen*, welche aufser Eisen nicht mehr als 12 bis 15 Proc. Zinn und Kupfer, 10 Proc. Blei und 2 Proc. Phosphor enthalten. Zur Erzielung einer besonders dichten Legirung fügt man noch etwas Silicium zu. Als *Lagermetall* soll eine Legirung dienen aus 80 Thln. Eisen, welches 0,4 Silicium, 0,2 Kohlenstoff und 0,3 Phosphor enthält, 8 Thln. Kupfer, 8 Thln. Zinn und 4 Thln. Blei, oder es werden 16 Thle. Eisenschwamm mit 1,5 Thln. Kupfer und 2,5 Thln. 5 Proc. Phosphor enthaltendem Zinn zusammengeschmolzen. — W. Koppel will zur Herstellung von *Lagermetall* 10 Thle. Eisen mit 10 Thln. Kupfer und 18 bis 20 Thln. Zink zusammenschmelzen.

Die Patina-Commission des *Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses* (3) ist zu dem Resultat gekommen, dafs *Bronzen* von verschiedenster Zusammensetzung eine schöne grüne *Patina* annehmen können. Die Patina wird gefördert durch

(1) Dingl. pol. J. **243**, 251. — (2) Dingl. pol. J. **244**, 210. — (3) Dingl. pol. J. **244**, 214.

häufiges Abwaschen der Bronzen und Abreiben mit Oel. Elster empfiehlt zur künstlichen Patinirung das weins. Kali-Kupferoxyd-Ammoniak. Kupferzinnlegirungen geben eine weit bessere Oberfläche als Kupferzink. R. Weber fand in der schwarzen Kruste einer Bronzestatue 5,7 Proc. Schwefel, bei einer anderen 0,76 Proc. Schwefel. Derselbe (1) ist der Ansicht, daſs die Zusammensetzung der Legirungen für die *Patinabildung* der wesentlichste Factor ist. Er empfiehlt besonders arsenfreie Zinnbronzen.

John Hargreaves und Thom. Robinson (2) haben sich ein Patent auf die Behandlung von *Antimonerzen* ertheilen lassen. Das feingepulverte Erz wird mit (eventuell arsenfreier) Salzsäure von mindestens 1,06 spec. Gewicht erhitzt. Dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff aus den Schwefelerzen. Die Lösung von Antimonchlorid wird abgezogen und die überschüssige Salzsäure mit Kalk oder Magnesia neutralisirt. Dann wird aus der erwärmten Lösung das Antimon durch metallisches Eisen oder Zink gefällt. Der Niederschlag wird mit einer Lösung von Antimonchlorid, Salzsäure und Wasser successive gewaschen und dann mit Kali und Kohle im Tiegel geschmolzen. Der Schwefelwasserstoff wird erst durch Skrubber oder einen Condensator geleitet, wo mitgerissenes Antimonchlorid und Salzsäure zurückgehalten werden, dann in Kammern mit Eisenoxyd in Berührung gebracht; oder das Gas wird zu schwefliger Säure verbrannt in dem Hargreaves-Robinson-Sodaproceſs (3) benutzt. Die Salzsäure wird aus der Eisenchloridlösung wiedergewonnen, indem man das zur Trockne gebrachte Eisenchlorid im Luft- und Wasserdampfstrom glüht.

Fr. Stolba (4) verarbeitete gröſsere Mengen von *Tellurerz* (siebenbürgischem *Nagiagit*) und schlug dabei folgendes Verfahren ein. Das Nagiagitmehl enthielt als fremde Bestand-

(1) Dingl. pol. J. **245**, 86, 125, 176, 256. — (2) Engl. Pat. 1584 vom 12. April 1881; Ber. 1882, 968. — (3) Natriumsulfat, JB. f. 1873, 1018. — (4) Chem. Centr. 1882, 746 (Ausz.).

theile namentlich Quarz, Calcit, Dolomit, Sphalerit u. a. Das Rohmaterial wurde zuerst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salzsäure erschöpft und die sauren Lösungen, welche keine seltenen Metalle enthielten, decantirt. Der unlösliche Theil wurde weiter mit concentrirter Salzsäure unter allmählicher Zuthat roher Salpetersäure erhitzt, bis der Rückstand weifs erschien; ein Zeichen der vollständigen Zersetzung des Nagiagits. Alles *Gold* und der gröfste Theil *Tellur* ist in der Lösung enthalten; der Rest enthält aufser den in Königswasser überhaupt unlöslichen Mineralien vornehmlich Bleichlorid und etwas Silberchlorid. Die Lösung wurde durch Asbest filtrirt, dann so lange mit Wasser verdünnt, als sich ein Niederschlag bildete. Letzterer enthält einen grofsen Theil Tellur als tellurige Säure, die Lösung alles Gold, einen Theil Tellur und andere Metallchloride. Das Gold wurde mit krystallisirtem Eisenchlorid gefällt, das gesammte Goldpulver mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann mit concentrirter Aetzlauge und endlich mit concentrirter Schwefelsäure ausgewaschen. Es ist dann sehr rein und läfst sich mit Borax zum Regulus schmelzen. Aus der goldfreien Lösung wurde Tellur, wie folgt, ausgefällt. In die Flüssigkeit wurden Stangen oder Blechstücke blanken Schmiedeeisens gelegt und etwas frisch bereitete Zinnchlorürlösung zugesetzt, wodurch das Tellur leicht und schnell reducirt wird. Die vollständige Reducirung erkennt man mittelst Zinnchlorür. Die noch bleibende Flüssigkeit ist werthlos. Die rohe, durch Fällung mit Wasser erhaltene tellurige Säure wurde längere Zeit mit ziemlich concentrirter Sodalösung gekocht, worin sie sich unter Bildung des Natriumsalzes leicht löst. Das im Niederschlage enthaltene Antimonoxychlorid geht dabei in unlösliches Oxyd über. Aus der alkalischen Lösung wurde das Tellur dadurch gefällt, dafs der reinen siedenden Flüssigkeit allmählich Stärkezucker oder invertirter Zucker zugesetzt wurde. Das gut ausgewaschene und getrocknete Tellurpulver wird durch Erhitzen zum Zusammenbacken gebracht und unter Salpeter geschmolzen. Das so erhaltene Tellur ist dann ungewöhnlich rein und schön. Aehnlich liefs sich auch jenes Tellur verarbeiten, das mittelst Eisen

reducirt wurde; seine Lösung in Königswasser wird nämlich mit überschüssiger Soda gekocht u. s. w.

T. W. Hogg (1) berichtete über die Verschiedenheit in der Zusammensetzung von *Stahlsorten*, von denen an verschiedenen Stellen Proben genommen waren.

Nach E. Priwoznik, M. Lill und L. Schneider (2) hatte weifses *Roheisen* vom Probsteineisenwerke *Jaszo* in Ungarn (I), halbirtes Roheisen von der Gräflich Donnersmarck'schen Verwaltung zu *St. Gertraud* in Kärnthen (II), weifses Holzkohlenroheisen aus *Hieflau* (III) und graues Holzkohlenroheisen aus *Hieflau* (IV) folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff chemisch gebunden	2,454	2,910	3,540	0,468
Graphit	—	0,790	—	3,250
Silicium	0,400	1,073	0,191	1,345
Phosphor	0,162	0,130	0,063	0,071
Schwefel	0,154	0,045	0,046	0,015
Antimon	—	0,020	—	—
Kupfer	0,245	Spur	Spur	Spur
Mangan	0,853	2,318	1,302	3,470
Eisen aus dem Abgang . .	95,732	92,714	94,858	91,381
	100,000	100,000	100,000	100,000.

Nach R. Sydney Marsden (3) soll der *Kohlenstoff* im geschmolzenen *Eisen* sich im Zustand der Lösung befinden und wird derselbe alsdann bei langsamer Abkühlung vorzugsweise als Graphit krystallisiren. Bei schneller Abkühlung indessen, etwa durch Eintauchen in Wasser, ist der Kohlenstoff gezwungen, als *Diamant* zu krystallisiren, und läfst sich dann die Härte als von unzähligen, sehr kleinen Diamanten auf der Oberfläche herrührend denken. Mit Hülfe dieser Hypothese lassen sich dann eine Anzahl auf Eisen und *Stahl* bezügliche Punkte erklären, was sonst mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist, z. B. der Unterschied zwischen Stahl und weifsem Gufseisen, zwischen weifsem und grauem Gufseisen, das Härten des Stahls, das

(1) Chem. News **45**, 40. — (2) Dingl. pol. J. **244**, 411. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 782.

geringere spec. Gewicht des gehärteten Stahls u. s. w. Stahl wird betrachtet als eine normale Lösung des Kohlenstoffs im Eisen, Gufseisen als eine übersättigte Lösung.

Nach einer Notiz (1) in Dingler's Journal ist die *directe Eisenerzeugung* in Amerika eingeführt.

J. Lawrence Smith (2) gab für die Bestimmung des *Phosphors* im *Eisen* folgende Methode an. Von dem zu untersuchenden Eisen, gleichgültig ob dasselbe Schmiedeeisen oder Gufseisen ist, wird 1 g in einer Platinschale mit 3 bis 4 ccm Wasser und 10 bis 15 ccm Königswasser übergossen, nach völliger Lösung im Wasserbade eingedampft und hierauf im Luftbade bei 140 bis 150° 30 Minuten bis 1 Stunde lang erhitzt, um alle Kieselsäure unlöslich zu machen. Zu dem Trockenrückstand setzt man 3 bis 4 ccm Salzsäure und ebensoviel Wasser und erwärmt gelinde über der Lampe oder im Wasserbade. Nachdem alles Eisen gelöst ist setzt man noch etwas Wasser zu, filtrirt und verdünnt das Filtrat auf 100 ccm. Um den Phosphor auf eine möglichst kleine Menge Eisen zu concentriren, werden 90 bis 92 ccm der Lösung in einer Porcellanschale oder Platinschale mit 100 ccm Wasser gemischt und das Eisen durch Natrium- oder Ammoniumsulfit reducirt. Nach dem Austreiben der schwefligen Säure durch Kochen der sauer gehaltenen Lösung wird die letztere noch warm mit Ammoniak und 20 ccm Essigsäure versetzt, wodurch der entstandene Niederschlag vollständig gelöst wird. Man fügt hierauf noch 1 bis 2 ccm Ammoniumacetatlösung hinzu, mischt mit dem zurückbehaltenen 8 bis 10 ccm der ersten Eisenlösung, setzt 200 bis 300 ccm Wasser zu und kocht 30 Minuten bis 1 Stunde unter Ersatz des verdampften Wassers. Hierdurch bildet sich ein basisches Eisenoxydsalz, welches allen in dem Metall vorhandenen Phospher enthält. Diesen Niederschlag bringt man auf ein Filter, saugt ab und löst den Rückstand in einem Gemisch von 5 bis 6 ccm Salzsäure und ebensoviel Wasser, dampft

(1) Dingl. pol. J. 245, 29. — (2) Sill. Am. J. [3] 23, 316; Chem. Centr. 1882, 409 (Ausz.).

die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit 1 bis 2 ccm Salpetersäure und der gleichen Menge Wasser. Nach dem Abfiltriren von etwa vorhandenem Titan wird zu der Lösung, welche nicht mehr als 10 bis 20 ccm betragen soll, vorsichtig Ammoniak gesetzt, bis der zuerst gebildete Niederschlag durch Umschütteln nicht mehr gelöst wird. Dann fügt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu, um die Lösung wieder zu klären und vermischt dieselbe in einem kleinen Becherglas mit 30 ccm Molybdänsäurelösung, worauf man 15 bis 20 Minuten auf 80° erwärmt und mit dem Glasstabe umrührt. Der Phosphor wird als Ammoniakdoppelsalz gefällt, welches sich nach 30 Minuten als gelbes Pulver vollständig abscheidet, auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 120° gewogen.

Zur Herstellung *basischer Ofenfutter zur Entphosphorung des Roheisens* sind zahlreiche Verfahren (1) patentirt worden. Nach N. Junghann und H. Uelsmann in Königshütte (2) kann man statt der früher vorgeschlagenen Chloride auch kohlens. Natrium oder Kalium verwenden. Die Brauchbarkeit des mittelst der Chloride hergestellten Ofenfutters wird durch Zusatz von *Kryolith* erhöht. Das genannte Verfahren kann ferner dahin geändert werden, dafs die rohen oder calcinirten Kalk-, Dolomit- oder Magnesitmassen gemahlen und mit den Bindemitteln gemischt erst zu Chamotte gebrannt und alsdann zur Fabrikation von Ziegeln verwendet werden, wobei die betreffende Chamotte durch Theer, welchem noch bis zu 3 Proc. Bindemittel zugesetzt werden, plastisch gemacht wird. Bei der Verwendung der kohlens. Alkalien als Bindemittel kann auch gemahlener phosphors. Kalk oder Knochenasche unter Zusatz von einigen Procenten der Alkalicarbonate zum Ausstopfen von Oefen oder Herstellung basischer Ziegel, Muffeln u. dgl. genommen werden. — Nach E. Andre (3) in Coblenz sollen die basischen Massen in schärfster Hitze gebrannt, dann in passen-

(1) Dingl. pol. J. **244**, 150. — (2) D. R. P. Nr. 11539, 1879. — (3) D. R. P. Nr. 12250, 1879.

der Weise gepocht und gemahlen werden. Das erhaltene Pulver wird mit einem frisch dargestellten, schwefels. Calcium enthaltenden Bindemittel zu Steinen u. dgl. geformt. Zur Herstellung dieses Bindemittels wird gebrannter Kalk mit wenig Wasser gelöscht und im Augenblicke der gröfsten Erhitzung die Hälfte des Gewichts an concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, so dafs sich sofort schwefels. Kalk bildet, welcher, sobald das heftige Aufbrausen vorüber ist, mit den gebrannten und gemahlenen basischen Materialien vermischt wird. Die Masse wird bei einem Zusatz von nur 2 Proc. des Bindemittels derart plastisch, dafs sie unter Anwendung von Druck und Schlag in jede beliebige Form gebracht werden kann. — A. Borsig's *Berg- und Hüttenverwaltung* in Borsigwerk, Oberschlesien (1), will den dolomitischen Kalkstein roh oder gebrannt und fein gepulvert mit 2 bis 2,5procentiger roher Borsäure oder 3procentigem geglühtem und gepulvertem Boracit innig mengen. Das erhaltene Gemisch soll direct trocken oder feucht zur Ausfütterung der Schmelzöfen oder zu Steinen geformt und gebrannt verwendet werden. — Nach Berichten des *Hörder Bergwerks-* und *Hüttenvereins* in Hörde und der *Rheinischen Stahlwerke* in Ruhrort (2) kann zur Herstellung der basischen Futter auch von Magnesia freier Kalkstein verwendet werden, wenn derselbe nur 1 bis höchstens 15 bis 20procentige Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd enthält; von Eisenoxyd dürfen höchstens 6 Procent vorhanden sein. Die Steine fordern ein um so schärferes Brennen, je weniger Beimengungen sie enthalten. Die genannten Werke haben ferner gefunden, dafs der Phosphor auch ohne Nachblasen in die Schlacke geht, wenn so viel *Flufsspath* eingeführt wird, dafs dieser etwa $^1/_{10}$ des Gewichts des dreibasischen Kalkphosphats ausmacht, welches durch den Phosphor im Eisen gebildet wird, wenn somit dem Eisenbad 1 Thl. Flufsspath auf $^3/_4$ Thle. Phosphor zugesetzt wird. 1 t Eisen mit 1,6procentigem Phosphor

(1) D. R. P. Zusatz Nr. 12196, 1879. — (2) D. R. P. Zusatz Nr. 10631, 1880.

erfordert somit 12 kg Flufsspath. Nach einem Zusatzpatent (1) können an Stelle des Flufsspaths auch Alkalien, alkalische Erden, Abraumsalze oder Kryolith verwendet werden. Die Entphosphorung des Eisens kann ferner auch in einem mit erdbasischem Herd versehenen Flammenofen unter Einblasen von Luft geschehen. — Nach weiterer Mittheilung der *Rheinischen Stahlwerke* in Ruhrort und des *Hörder Bergwerks-* und *Hüttenvereins* in Hörde (2) wird unmittelbar bevor das Metall in die mit basischen Steinen ausgesetzte Birne einfliefst, Kalk — namentlich magnesiahaltiger — oder ein Gemisch von ungefähr 8 Thln. Kalk und 1 Thl. Eisenoxyd in die Birne geworfen. Dieser erste basische Zuschlag ist zweckmäfsigerweise nahezu im Gewicht gleich dem doppelten Betrag von dem in der Beschickung zusammen enthaltenen Silicium und Phosphor. Man bläst dann 6 bis 10 Minuten, um so viel Hitze zu geben, als für den Rest des Zuschlags genügt. Es ist vortheilhaft, zum Blasen grofse Düsenöffnungen von ungefähr 25 mm im Durchmesser zu verwenden. Die Birne wird nach dem ersten Blasen rasch gekippt und dann wird $^2/_3$ derjenigen Menge Basen, als zuerst zugefügt wurde, hineingeworfen. Dieser Zuschlag besteht zweckmäfsiger aus einer Mischung von 2 bis 3 Thln. Kalk und 1 Thl. kieselsäurefreiem Eisenoxyd, wie z. B. Rotheisenstein. Der genaue Betrag dieses zweiten basischen Zuschlags wird nach der Dauerhaftigkeit des Birnenbodens bemessen; wenn der Boden so dauerhaft ist, dafs er viele Hitzen aushält, so wird eine gröfsere Menge basischen Zuschlags erforderlich sein, und umgekehrt; der Zweck ist immer der, eine Schlacke mit beträchtlich über 36 Proc. Kalk und Magnesia zu erhalten. Es ist am zweckmäfsigsten, diese Zuschläge sehr heifs oder selbst geschmolzen in die Birne einzubringen. Das Zuschlagsmaterial von der richtigen Beschaffenheit kann hergestellt werden, indem man 4 bis 6 Thle. zwar keine Kieselsäure, sondern Magnesia haltigen oder anderen Kalksteins oder Kreide und 1 Thl. Eisenoxyd zusammenmischt und die Mischung zu rohen Ziegeln oder Kugeln formt.

(1) D. R. P. Nr. 14468, 1880. — (2) D. R. P. Nr. 12700, 1879.

Diese werden dann stark geglüht oder in einem Ofen geschmolzen und heifs in die Birne geworfen. Wenn das zu behandelnde Roheisen einen hohen Mangangehalt hat, welcher immer vortheilhaft ist, so kann der Gehalt an Eisenoxyd in der Mischung beträchtlich vermindert werden. Ist sehr viel Mangan gegenwärtig, so kann bisweilen selbst Kalk allein angewendet werden. Nach diesem zweiten Zusatz wird die Birne rasch aufgerichtet und mit dem Blasen fortgefahren. Das Blasen wird jedoch nicht unterbrochen, sobald (oder innerhalb einiger Secunden nachdem) die Flamme sinkt und die sogenannten Kohlenstofflinien des Spectrums, wie sie durch des Spectroskop gesehen werden, verschwinden, sondern man fährt damit zuweilen selbst noch 6 Minuten lang fort. Dieses Nachblasen dauert um so länger, je mehr Phosphor das Metall enthält, und zwar so lange, bis aus dem Halse der Birne ein fortdauernder, reichlicher, brauner Rauch, zusammen mit einem gut begrenzten Saume von weifsem Rauch um die Flamme herum erscheint. Die Dauer des Nachblasens soll im Allgemeinen $^1/_4$ bis $^1/_7$ der Dauer des bisher üblichen Blasens (letzteres vom Anfang des Blasens an bis zum Punkte gerechnet, wo die Kohlenstofflinien verschwinden) betragen; doch hängt diese Zeit von dem Phosphorgehalt ab. — Nach den Zusatzpatenten Nr. 14578 vom 12. December 1879 und Nr. 13614 vom 6. Januar 1880 können die erwähnten basischen Zuschläge durch Manganerze, Kryolith, Flufsspath, ätzende oder kohlensaure Alkalien ganz oder theilweise ersetzt werden. Als Ofenfutter kann man auch Phosphorit, Knochenasche oder Knochenmehl mit Thon, Asphalt u. dgl. gemischt verwenden. Nach dem D. R. P. Nr. 13660 vom 14. December 1879 kann ferner nach oben erwähnter Entkohlung des Eisenbades die Oxydation des noch vorhandenen Phosphors auch statt durch Nachblasen durch Einführung Sauerstoff abgebender Stoffe, z. B. von Eisen- nnd Manganoxyden, in das Eisen bewirkt werden. — Nach F. Melaun in Königshütte (1) werden bei Herstellung basischer Steine und Düsen aus todt-

(1) D. R. P. Nr. 12562 und 12570, 1880.

gebrannten Kalksteinen, gemischt mit Blut, Theer, Syrup u. dgl. die geformten Gegenstände in der Hitze schon nach kurzer Zeit fest, ohne zu schwinden, während das Bindemittel vollkommen verbrennt. Um ein Verziehen der Löcher in den Düsen und Birnenböden zu vermeiden, werden dieselben mit entsprechenden Holzstäben ausgefüllt, welche dann ebenfalls verbrennen. Zur Erleichterung des Auswechselns ganzer Böden und einzelner Drüsen mufs der konische Birnenboden in den zugehörigen Theil des Birnenfutters derart hineinpassen, dafs nur ein geringer Spielraum bleibt. Der Birnenboden wird vor dem Einsetzen mit einem gut anschliefsenden Mantel aus schwachem Blech umgeben, ebenso die innere Mantelfläche des zugehörigen Birnentheils mit Blech ausgefüttert. Es genügt auch, namentlich bei scharf gebrannten Birnenböden, blofs die innere Ausfütterung oder die des Bodens allein. Der Birnenboden wird hierauf mit einem Brei aus rohem gepulvertem Kalk, Dolomit oder Magnesit und Wasser bestrichen und mittelst Schrauben oder hydraulischen Druckes in die Birne geprefst. In derselben Weise wird das Einsetzen der Düsen vorgenommen. Der Masse zum Abrichten kann auch Graphit zugesetzt oder es kann auch ein neutrales Material allein genommen werden. Das basische Material mufs möglichst rein sein, damit es während des Bessemerns nicht frittet. — S. G. Thomas und P. Kupelwieser (1) machten Mittheilungen über die *Entphosphorung des Roheisens* mit Hülfe des basischen Ofenfutters, welche wesentlich statistischer und technischer Natur sind.

C. F. Claus (2) empfahl zur Herstellung *basischer Ofenfutter* für die *Entphosphorung* des *Roheisens* Gemische von Kalk, Magnesia und Thonerde mit Chlorcalcium, Chlormagnesium, Eisenchlorid, Flufsspath oder Kochsalz als Bindemittel.

Delafond (3) berichtete über die Resultate der *Stahldarstellung aus phosphorhaltigem Roheisen* zu *Creusot*. Das

(1) Dingl. pol. J. **243**, 42. — (2) Dingl. pol. J. **243**, 169. — (3) Chem. Centr. 1882, 667 (Ausz.); Ann. min. [8] **1**, 366.

Problem der Stahlfabrikation aus phosphorhaltigem Roheisen, sowohl in der Bessemerbirne als auch im Flammofen ist mit Hülfe des Futters aus magnesiahaltigem Kalk vollständig gelöst. Die Entfernung des Phosphors ist so befriedigend als möglich, die des Siliciums fast vollständig, und Schwefel wird in beträchtlichen Mengen ausgetrieben. Der basische Stahl ist reiner und gleichförmiger als saurer Stahl und besitzt gleichmäfsigere Zugfestigkeit. Schienen aus beiden erwiesen sich statisch und dynamisch gleich. Die Entstehung der Blasen in den basischen Ingots hat man beseitigt durch Erhöhung der Temperatur beim Giefsen. Im Flammofen ist die basische Fabrikation leichter als in der Birne und die Entphosphorung vollständiger. Das zu Creusot beim basischen Procefs verwendete weifse, leicht halbirte Roheisen (a), der basische (b) und saure Stahl (c) enthalten :

	a.	b.	c.
Kohlenstoff	3	0,43	0,40
Silicium	1,30	Spuren	0,30
Mangan	1,50-2,0	0,76	0,66
Phosphor	2,50-3,00	0,060	0,075
Schwefel	0,20	0,029	0,040.

Der mit Theer angerührte *Dolomit* zum basischen Futter enthält 53 Kalk, 35,8 Magnesia und 7,7 Kieselsäure. — Die Schlacken vom Ende der Entkohlung (a) und der Entphosphorung (b) haben folgende Zusammensetzung :

	a.	b.
Kieselsäure	22	12
Kalk und Magnesia . . .	47	54
Eisenoxyd und Manganoxyde .	11	11
Phosphorsäure	12	16
Thonerde, Chromoxyd, Vanadinsäure, Schwefelsäure . .	5	5.

A. Wasum (1) hat bereits im Mai und Juni 1875 eine Reihe von gröfseren Versuchen über den *Einflufs von Schwefel*

(1) Dingl. pol. J. **244**, 456 (Auszug aus *Stahl* und *Eisen* 1882, S. 192).

und Kupfer im Stahl (1) angestellt, welche jetzt mitgetheilt werden. — Die Versuche wurden in einer 3t-Bessemerbirne angestellt, und wurde das Kupfer in metallischer Form und der Schwefel in Form von Schwefeleisen dem Metallbade zugefügt. Die beiden Stoffe wurden stets vor dem Einlassen des Eisens in die Birne gebracht, so dafs sie die ganze Operation des Blasens mit durchmachen mufsten und daher angenommen werden kann, dafs dieselben in dem fertigen Stahl gleichmäfsig vertheilt waren. Die Stahlblöcke wurden zu Schienen verwalzt und erhielten dieselbe Wärme wie die Blöcke aus der gewöhnlichen Fabrikation. Von dem Stahl wurde stets eine vollständige Analyse ausgeführt, um beurtheilen zu können, ob bei eintretendem Rothbruche nicht andere Ursachen als Schwefel und Kupfer denselben veranlafst haben konnten. Die Versuche wurden in der Reihenfolge angestellt, dafs zuerst die Wirkung des Kupfers, dann die des Schwefels und dann die beider Stoffe zusammen in wechselnden Mengen geprüft wurden :

Nr.	Einflufs des	Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Mangan	Schwefel	Kupfer	Verhalten beim Walzen
1	Kupfers	0,276	0,144	0,064	0,778	0,059	0,452	Sehr gut
2		0,233	0,091	0,050	0,709	0,060	0,862	gut
3	Schwefels	0,280	0,160	0,049	0,634	0,119	0,050	gut
4		0,393	0,141	0,065	0,695	0,158	0,040	gut
5		0,258	0,136	0,043	0,500	0,201	0,076	schlecht
6		0,307	0,075	0,039	0,488	0,214	0,057	schlecht
7		0,224	0,089	0,030	0,480	0,231	0,066	sehr schlecht
8	Kupfers und Schwefels zusammen	0,311	0,051	0,061	0,514	0,107	0,849	gut
9		0,281	0,169	0,059	0,594	0,170	0,429	schlecht
10		0,235	0,164	0,045	0,468	0,173	0,573	schlecht
11		0,262	0,131	0,052	0,655	0,189	0,406	schlecht

(1) Nach Karsten macht Kupfer *Eisen* rothbrüchig. Stengel zog aus einer Reihe von Untersuchungen folgende Schlüsse : 1) Die Gegenwart von 0,116 Proc. Schwefel und 0,192 Proc. Silicium, ohne Kupfer, macht Eisen und Stahl rothbrüchig und unbrauchbar. 2) Die Gegenwart von 0,015 Proc. Schwefel und 0,44 Proc. Kupfer bewirkt beginnenden Rothbruch. 3) Eine beträchtlich geringere Menge Schwefel als Kupfer ist nöthig um entschiedenen Rothbruch in Eisen zu veranlassen. Das Vorhandensein von 0,1 Proc. Schwefel ist vielleicht nachtheiliger für die

Probe Nr. 1 und 2 waren beim Walzen tadellos und gaben vollkommen fehlerfreie Schienen, nur waren bei Nr. 2 die oberen (schlechten) Enden der Schienen etwas rissig. Nr. 3 und 4 zeigten in der Vorwalze einige kleine unschädliche Risse, welche später verschwanden; die Schienen waren gut. Nr. 5 und 6 hatten starken Rothbruch; die Schienen waren vollständig wrack. Nr. 7 hatte sehr starken Rothbruch; die Blöcke brachen in den beiden ersten Kalibern in Stücken. Nr. 8 zeigte in der Vorwalze einige kleine unschädliche Risse, die später verschwanden; die Schienen waren gut. Nr. 9, 10 und 11 hatten mäfsigen Rothbruch; die Schienen waren fehlerhaft, wenn auch nicht vollständig wrack.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs *Kupfer* in Bezug auf Rothbruchbildung nicht so schlecht als sein Ruf ist, da selbst 0,862 Proc. desselben im Stahl noch keine Spur von Rothbruch bewirkt. Ebenso scheint Kupfer mit Schwefel zusammen keinen Rothbruch zu bedingen, wenn der Gehalt an Schwefel nicht so hoch ist, dafs durch denselben allein schon Rothbruch entsteht. Der bei Probe 9, 10 und 11 entstandene Rothbruch ist lediglich dem Schwefel zuzuschreiben, denn bei Nr. 8 mit 0,107 Proc. Schwefel und 0,849 Proc. Kupfer war noch kein Rothbruch zu bemerken. — Was den Schwefel betrifft, so glaubt Wasum, dafs man 0,15 bis 0,16 Proc. als Grenze betrachten kann, wo man Rothbruch zu befürchten hat, während man einen Gehalt von 0,1 Proc. als unschädlich ansehen kann; immerhin soll man den Schwefel im Stahl thunlichst vermeiden. Es ist auch möglich, dafs ein weicherer und an Mangan ärmerer Stahl wie Nr. 4 mit 0,15 bis 0,16 Proc. Schwefel vielleicht ein ungünstigeres Resultat giebt als dieser.

Spangenberg (1) zeigte bei *Festigkeitsbestimmungen von Manganeisen* auf Zug und Biegung, dafs für Eisen, von welchem eine grofse Festigkeit verlangt wird, der Mangangehalt niemals 3 Proc. überschreiten darf. Es scheint, als wenn das günstigste

Festigkeit des Eisens als die von $^3/_4$ Proc. und mehr Kupfer. Nach Eggertz ist *Stahl*, welcher aus einem nur 0,5 Proc. Kupfer enthaltenden Eisen dargestellt wird, nichts werth. In Amerika ist man in Bezug auf den Schwefel- und Kupfergehalt im Stahl noch viel ängstlicher als bei uns; 0,15 bis 0,2 Proc. Kupfer gilt dort schon als zu viel. — (1) Dingl. pol. J. **242**, 333.

Verhältnifs etwa 0,95 Proc. Kohlenstoff und 0,5 bis 0,6 Proc. Mangan sein müsse. Die Querschnittsverminderung zeigt sich am gröfsten bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,6 Proc. und einem Mangangehalt von 0,30 bis 0,32 Proc. Der höchste Elasticitätsmodul fällt auf eine Legirung mit 0,29 Proc. Kohlenstoff und 0,24 Proc. Mangan, die höchste Elasticitätsgrenze auf eine Legirung mit 0,43 Proc. Kohlenstoff und 1,19 Proc. Mangan.

Aus einer Notiz (1) über *schmiedbares Gufseisen* möge hier Folgendes angeführt sein. Um Gufseisen in Schmiedeeisen überzuführen *(tempern)*, werden die Gufsstücke in sogenannten Temperöfen mit sauerstoffhaltigen Substanzen, wie Zinkoxyd, Hammerschlag, Braun- und Rotheisenstein, zusammengebracht und bis zum Rothglühen erhitzt. Starke Manganbeimischungen verhindern das Entkohlen vollständig, ebenso schädlich sind in anderer Richtung starke Graphitausscheidungen (graues Eisen), indem sie entweder gar nicht verbrennen, oder aber im Innern des Gufsstückes hohle Räume verursachen. Am zweckmäfsigsten ist daher ein manganfreies Eisen mit amorphem Kohlenstoff, also ein weifses, resp. stark halbirtes Roheisen.

Ch. H. Morgan (2) besprach die Anwendung von *Kochsalz* bei der Herstellung von *Eisen-* und *Stahldraht.* Bringt man einen Eisen- oder Stahlstab in eine heifse Lösung von Kochsalz, so findet man denselben mit einer unregelmäfsigen Schicht von Salzkrystallen bedeckt. Diese Salzkrystalle hängen so fest, dafs sie selbst beim Durchziehen durch die Löcher des Drahtzuges nicht abgestreift werden. Es wird dieses dadurch erklärt, dafs beim Durchziehen durch die hohe Temperatur ein Zusammenschmelzen des Salzes, eine Art Regelation stattfindet.

J. Farquharson (3) fand, dafs durch Eisenstreifen verbundene *Stahl-* und *Eisenplatten* von *Salzwasser* nur sehr wenig angegriffen werden, während unverbundene Eisen- und Stahlplattenpaare fast gleichviel an Gewicht verloren.

(1) Chem. Centr. 1882, 366 (Ausz.). — (2) Ann. Phys. Beibl. **6**, 336. — (3) Dingl. pol. J. **245**, 310.

R. Cowper (1) fand bei der Untersuchung eines braunen Absatzes, der sich im *Condensator des Schiffes Spartan* gebildet hatte, folgende Stoffe. Das spec. Gewicht war 2,63.

Unlöslicher Rückstand 30,14	Kohlenstoff	12,57		
	Wasserstoff	0,24		
	Asche	17,54	Kieselsäure	16,98
			Eisenoxyd	0,12
			Thonerde	0,06
			Kalk	0,15
			Magnesia	0,02.

CuO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	Mn_2O_3	Co_2O_3	Na_2O	P_2O_5	SO_3	V_2O_5	Cl	H_2O
0,38	2,21	42,33	0,16	1,02	0,05	0,11	5,24	0,31	0,11	2,08	16,71.

Nach R. Ackermann (2) bildet sich beim *Rosten des Eisens* unter Entwicklung von Wasserstoff, welcher mit Stickstoff ein wenig Ammoniak erzeugt, kohlensaures Eisenoxydul, das sehr rasch in mit Eisenoxydul gemischtes Eisenoxydhydrat übergeht, aber auch etwas unverändertes Eisencarbonat mit einschliefst. Hierdurch wird der Gehalt des Rostes an Eisenoxydul, Kohlensäure und Ammoniak erklärlich. Unter Wasser gebildeter Rost ist in Folge weniger vorhandener Säure gewöhnlich reicher an Eisenoxydul und deshalb ein wenig magnetisch und von dunklerer Farbe als an der Luft entstandener. Der Rost wird durch in Wasser befindliche Säuren oder Salze befördert. Mit Eisen legirtes Mangan befördert die Rostneigung. Das Schmiedeeisen rostet am leichtesten. Mit der Zunahme des Gehalts an Kohle, Silicium und Phosphor vermindert sich die Neigung zum Rosten.

J. C. Bell (3) berichtete über die Verschiedenheit in der mehr oder weniger leichten Aufnahme von *Schwefelwasserstoff* durch *eisenhaltige Verbindungen*.

L. Clémandot (4) beobachtete, dafs *Stahl*, welchen man bis zur Rothgluth erhitzt und dann einem starken Drucke, welchen man bis zum Erkalten des Stahles wirken läfst, aussetzt, eine aufserordentliche Härte erlangt. Dieses wird von Law (5) bestätigt.

(1) Chem. Soc. J. **41**, 256. — (2) Dingl. pol. **246**, 377. — (3) Anal. 1882, 76. — (4) Compt. rend. **94**, 703; **95**, 587; Dingl. pol. J. **245**, 218; Chem. Centr. 1882, 574. — (5) Compt. rend. **94**, 952; Dingl. pol. J. **245**, 219.

A. Ledebur (1) veröffentlichte einige Beiträge zur *Theorie der Manganhochöfen.* Die Eigenthümlichkeit des Manganhochofenprocesses beruht auf der Schwerreducirbarkeit und Schwerschmelzbarkeit des Mangans. Mangan gehört zu den schwer reducirbaren Metallen, da die niedrigste Oxydationsstufe desselben, das Manganoxydul, nur noch durch Kohle in Weifsgluth — nicht schon durch Kohlenoxyd — zerlegt werden kann. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied im Vergleich mit der Reduction der Eisenerze, auf welche Kohlenoxyd schon unterhalb der Rothgluth einwirkt. Die Schmelzbarkeit der Manganlegirungen wächst mit dem Mangangehalte. Daher herrscht nicht nur im unteren Theil der Manganhochöfen eine höhere Temperatur als bei den Eisenhochöfen, sondern auch im oberen Schacht sind die Wände stark, mitunter bis zum Glühen erhitzt, und aus der Gicht lodert als charakteristisches Merkmal der Manganhochöfen eine mächtige Flamme empor, eine Menge ungenutzter Wärme mit sich führend. Auf die Vorschläge, den Betrieb der Manganhochöfen zu erleichtern, sei auf die Originalabhandlung, resp. den Auszug aus derselben (siehe das Citat) verwiesen.

Nach E. Puscha (2) wird der *Zinnschwamm* oder *Argentine* in folgender Weise dargestellt und angewendet. Die Zinnsalzlösung mufs stark mit Salzsäure angesäuert und so verdünnt sein, dafs 10 Liter Flüssigkeit nur 25 g Salz enthalten, wenn das Präparat für Silberpapier und Textildruck brauchbar, leicht, hellgrau von Farbe und deckend wie Bleiweifs sein soll. Der durch eingestellte Zinkstäbe erzeugte, meistens auf der Oberfläche schwimmende Zinnschwamm wird vorsichtig, ohne ihn zu drücken, in ein Sieb gesammelt, mit Wasser abgespült und warm getrocknet. Jetzt läfst er sich in einer Reibschale mit Wasser fein reiben und durch ein Haarsieb schlämmen, ohne Metallglanz anzunehmen. Man reibt nun die abgesetzte Argentine mit einer entsprechenden Menge Stärkekleister ab

(1) Chem. Centr. 1882, 239, 254, 271, 351 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. **246**, 473; Chem. Centr. 1882, 540 (Ausz.).

und verwendet sie dann zum Anstreichen oder Drucken für Silberpapier und Textildruck. Die im Siebe zurückbleibenden kleinen Mengen Zinnschwammes werden in einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Salzsäure aufgelöst und statt Salzsäure der nächsten Zinnsalzlösung zugegeben. In der gleichen Wassermenge kann man wohl 10- bis 13mal die Zinnschwammfabrikation vornehmen; das in dem Wasser als Nebenproduct angesammelte Chlorzink kann eingedampft als Löthwasser oder auch zum Reinigen der zu verzinnenden Eisenwaaren Verwendung finden. Das graue Zinnpulver kann zur Verzinnung aller Metalle, ausgenommen Blei, dienen, indem man dasselbe mit einer gesättigten Salmiaklösung zu einem Brei anrührt, aufstreicht und erhitzt. Vermischt man die Argentine mit 5 bis 10 Proc. reducirtem *Antimon* und 5 Proc. Salmiakpulver, rührt das Gemisch mit Wasser zum Brei, so erhalten die damit bestrichenen und erhitzten metallischen Gegenstände einen weifsen harten Ueberzug von *Britanniametall*. Das reducirte Antimon schlägt sich als schwarzes Pulver aus einer mit gleichen Theilen Wasser verdünnten Antimonchloridlösung, der bis zum Verschwinden des entstandenen weifsen Niederschlages kleine Mengen Salzsäure zugefügt werden, durch Einlegen von Zinkstäben nieder. Um *Zink*waaren mit einer dauerhaften Schicht *Zinn* oder Britanniametall zu überziehen, überstreicht man dieselben nach einer Richtung hin mit einer concentrirten Zinnsalzlösung in Wasser, in welcher man noch etwa 5 Proc. Salmiaklösung aufgelöst hat. Hierauf trocknet man das gebildete reducirte Zinn und erhitzt bis zur Schmelzung desselben. Wenn durch wiederholtes Bestreichen der Zinkwaaren kein grauer Niederschlag entsteht, so kann man versichert sein, dafs die Zinnschicht vollkommen ist. Zinkbleche müssen nochmals gewalzt werden. Auf Eisen erzeugt man durch Zusatz von 30 Proc. Zinkgrau zu dem reducirten Zinn und Salmiak eine sehr dünne und billige Verzinnung.

Ein Artikel (1) über *Verzinnen* enthält nichts Neues.

(1) Monit. scientif. [3] 12, 518.

T. Sterry Hunt (1) schlug eine Modification des Hunt-
uglas'schen *Processes der Kupferextraction* (2) vor, welche
folgenden Thatsachen abhängt : I. Wenn schweflige
e in eine *Kupferchlorid*lösung geleitet wird, schlägt
fast alles Kupfer als Chlorür nieder, unter gleichzeitiger
ung von Schwefelsäure und Salzsäure. II. Wenn schweflige
e in eine Lösung gleicher Aequivalente Kupferchlorid und
fervitriol tritt, wird auch fast alles Metall als Chlorür aus-
lt, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. III. Wenn
ferchlorid der Luft ausgesetzt ist, nimmt es Sauerstoff auf,
r Bildung eines Oxychlorids, woraus mit schwefliger Säure
ferchlorür und Schwefelsäure entsteht. Diese letzteren Re-
nen finden nebeneinander statt, wenn Luft und schweflige
e durch Wasser streichen, in welchem Kupferchlorür sus-
irt ist. Bei allen diesen Reactionen wird Schwefelsäure
det. Chlorsilber ist in der sauren Flüssigkeit, sowie in
r Kupfersulfatlösung unlöslich. In der Praxis wird die zu-
erforderliche Kupfersulfatlösung durch Auslaugen von ge-
tem Kies oder Behandlung oxydischer Erze mit verdünnter
wefelsäure hergestellt. Hierzu wird ein lösliches Chlorid,
tens Kochsalz, gesetzt und zwar soviel, daſs auf 2 Mol.
fervitriol etwas mehr als 1 Mol. Chlornatrium kommen.
uf wird schweflige Säure eingepreſst, wodurch die unter II
eführte Reaction stattfindet; fast alles Kupfer wird als Chlorür
rgeschlagen. Jeder Ueberschuſs von schwefliger Säure in
Lösung wird dann durch eine reservirte Portion der Ori-
lösung oxydirt; man läſst das Chlorür absetzen und ver-
et die nur wenig Kupfer enthaltende saure Flüssigkeit zur
action von Kupfer aus oxydischen Erzen oder Hüttenpro-
en. Wenn *Silber* im Erze zugegen ist, so genügt die ge-
e in der Lauge verbliebene Menge Kupferchlorür, um es in
silber überzuführen, nicht aber es zu lösen. Es bleibt in
n unlöslichen Rückstande zusammen mit metallischem Gold

(1) Chem. Centr. 1882, 684. — (2) JB. f. 1870, 1081.

und Bleisulfat, wenn diese Metalle in dem Erz enthalten sind. Die Gewinnung und Trennung der Edelmetalle erfolgt nach bekannten Methoden. Die mit Kupfer beladene Lauge wird abgezogen, mit Kochsalz versetzt und wie vorher mit schwefliger Säure behandelt. Etwa im Erze enthaltene Oxyde von Zink, Nickel und Kobalt gehen mit dem Kupfer in Lösung, werden aber nicht durch schweflige Säure niedergeschlagen und reichern sich in der Lauge an, so dafs sie schliefslich daraus gewonnen werden können. Enthält das Erz kein Silber, so ist unwesentlich, ob die Hälfte oder die ganze Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfersulfates durch Zusatz von Kochsalz chlorirt wird; der einzige Unterschied besteht dann in letzterem Falle darin, dafs wie in der Reaction I sowohl Salzsäure als auch Schwefelsäure gebildet wird. Natürlich geht dann neben Sulfat auch Chlorid in Lösung, wenn die saure Lauge auf eine neue Menge Erz einwirkt. Kupferchlorid löst aber Chlorsilber auf und schädigt bei einem Silbergehalt des Erzes das Ausbringen dadurch, dafs ein Theil des Chlorsilbers beim Einleiten der schwefligen Säure mit dem Kupferchlorür niederfällt. Das ausgefällte Kupferchlorür wird gesammelt und gewaschen und kann durch Einlegen von Eisen zu Kupfer reducirt werden. Die Eisenchlorürlösung kann an Stelle des Kochsalzes der nächsten Kupfersulfatlösung zugesetzt werden. Oder man verwandelt das Kupferchlorür mit Kalkmilch in Kupferoxydul und verarbeitet letzteres auf Garkupfer. Geschwefelte Erze werden zunächst geröstet.

R. Flechner (1) beschrieb ein neues *Extractionsverfahren für Kupferkiese.*

Ein Artikel (2) über die Zugutemachung von *Kupferrohbären* bespricht wesentlich die Zerkleinerung dieser öfters beim Verblasen von Kupferkiesen bleibenden eisenhaltigen Abfälle.

Mignon und Rouart (3) geben an, dafs Sie, entgegen den Angaben Weil's (4), eine saure Lösung des Doppelsalzes

(1) Dingl. pol. J. **242**, 482. — (2) Dingl. pol. J. **246**, 140. — (3) Compt. rend. **94**, 63. — (4) JB. f. 1881, 1247.

einer organischen Säure mit Kupfer und Alkali zum *Verkupfern von Eisen* in Val d'Osne benutzen. — Hierzu macht Fr. Weil (1) eine Bemerkung.

Als *Wolframstahl* (2) wird eine Legirung bezeichnet, welche durch Zusatz von Wolfram zu Tiegelstahl in den letzten Stadien seiner Herstellung erhalten wird. Sind in dem Stahl 10 bis 12 Proc. Wolfram, so wird er so hart, dafs er weder auf der Drehbank, noch mit der Feile sich bearbeiten läfst. Er kann nur geschmiedet und geschliffen werden. Stahl mit 5 bis 6 Proc. Wolfram ist noch ziemlich hart, aber doch leichter zu bearbeiten. Der Wolframstahl kann magnetisirt werden und liefert starke Magnete; er eignet sich besonders zu Werkzeugen.

J. Philipp (3) untersuchte einige *Wolframbronzen* (4), welche durch Reduction von Natriumwolframiaten gebildet werden. Durch Eintragen von Zinn in geschmolzenes saures Natriumwolframiat nach der Methode von Wright (5) erhielt Er vier Arten von Wolframbronzen, welche sich durch goldgelbe, rothgelbe, purpurrothe und blaue Farbe unterscheiden. Die ersten beiden krystallisiren stets in würfelähnlichen Formen, die rothe Verbindung wurde theils in Würfeln, theils in formlosen Stücken, die blaue endlich in Krystallen von prismatischer Form erhalten. Unter sonst gleichen Bedingungen werden aus säureärmeren Gemischen die ersteren Bronzen, aus säurereicheren die letzteren erhalten. Andererseits werden auch aus den säureärmeren Gemischen durch sehr viel Zinn und längere Einwirkung die Bronzen von gelber Farbe, durch wenig Zinn und nur kurze Zeit unterhaltenes Schmelzen aus den weniger sauren Salzen Bronzen von rother, selbst blauer Farbe erhalten. Zur Darstellung der *gelben resp. rothgelben Bronze* werden 60 bis 80 g eines Gemisches von 2 Mol. normalem Natriumwolframiat und 1 Mol. Wolframsäureanhydrid zum Schmelzen erhitzt, allmählich mit 30 g Stanniol versetzt und das Ganze 1 bis 2 Stunden in ruhigem Flufs erhalten. Der gelben Bronze scheint

(1) Compt. rend. **94**, 157. — (2) Chem. Centr. 1882, 783 (Ausz.). — (3) Ber. 1882, 499. — (4) JB. f. 1879, 1112. — (5) Ann. Chem. **79**, 221.

die Formel $Na_6W_6O_{18}$, der rothgelben, die sich bei derselben Reaction unter nicht näher festgestellten Bedingungen bildet, die Formel $Na_4W_5O_{15}$ zuzukommen. Das feine Pulver dieser Bronzen ist hellbraun gefärbt und giebt in Wasser aufgerührt eine Flüssigkeit, welche das Licht mit schönblauer Farbe durchscheinen läſst. Werden saurere Salze, als diejenigen, welche zur Darstellung der gelben Verbindungen benutzt wurden, insbesondere Gemische, welche auf 2 Mol. Na_2O 5 oder 6 Mol. WO_3 enthalten, mit Zinn geschmolzen, so erhält man vorzugsweise eine prachtvoll *purpurroth gefärbte Bronze*, welche je nach der Menge des angewendeten Zinns, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur mit gelber oder blauer Bronze gemischt ist. Fast rein wurde dieselbe bei Anwendung folgender Gemische gewonnen, welche $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde auf dem Gebläse in möglichst ruhigem Fluſs erhalten wurden : 12,6 g Soda und 68,9 g WO_3 ($2Na_2O + 5WO_3$) oder 10,9 g Soda und 71,7 g $2Na_2O + 6WO_3$ zusammengeschmolzen mit je 20 g Stanniol. Das feine Pulver der rothen Bronze ist schön roth gefärbt und giebt, in Wasser aufgerührt, eine Flüssigkeit, welche das Licht mit grüner Farbe durchscheinen läſst. Der rothen Bronze scheint die Formel $Na_2W_3O_9$ zuzukommen. Schmilzt man noch saurere Gemische, welche auf 1 Mol. Na_2O mehr als 3 Mol. WO_3 enthalten, mit Zinn kurze Zeit zusammen, so erhält man nach wiederholtem abwechselndem Auskochen der Masse mit Salzsäure und verdünntem Natron und zuletzt mit Sodalösung groſse Mengen einer *blauen Verbindung* in prismatischen Krystallen. Derselben kommt die Formel $Na_2W_5O_{15}$ zu. Das spec. Gewicht der Bronzen variirte bei 16 bis 18° zwischen 7,2 und 7,3. Die Wolframbronzen können auch nach der Methode von Wöhler (1) durch Reduction saurer Natriumwolframiate mittelst Wasserstoff erhalten werden. Jedes saure Natriumwolframiat, im Wasserstoffstrom erhitzt, wird zunächst bei scharfer Erwärmung blau, dann roth und bei höherer Temperatur gelb; wird die Hitze noch weiter gesteigert, so schwärzt sich die

(1) Pogg. Ann. 2, 350.

Masse durch ausgeschiedenes metallisches Wolfram. Schmilzt man fein zerriebene blaue oder rothe Bronzen bei Luftabschlufs mit normalem Natriumwolframiat, so erhält man gelbe Wolframbronzen. Schmilzt man dagegen gelbe oder rothe Bronze mit überschüssigem saurem Natriumwolframiat bei Luftabschlufs, so erhält man die blaue Verbindung.

G. Witz und F. Osmond (1) berichteten über die *Industrie des Vanadiums.* In der basischen Schlacke, welche bei dem Entphosphorungsprocefs entsteht, reichern sich aus gewissen Erzen beträchtliche Mengen an Vanadin an, z. B. allein in den Fabriken von Creusot 60,000 kg. Eine derartige Schlacke bestand aus :

Kieselsäure	16,50			
Thonerde mit etwas Chromoxyd	3,80			
Kalk	46,30			
Magnesia	4,00			
Eisenoxydul	7,07	=	5,50	Eisen
Manganoxyd	5,30	=	4,10	Mangan
Schwefelsäure (SO_3)	0,63	=	0,25	Schwefel
Phosphorsäure (P_2O_5)	13,74	=	6,00	Phosphor
Vanadinsäure (Va_2O_5)	1,92	=	1,08	Vanadium
	99,26.			

Zur Darstellung der Vanadinsäure übergiefst man die Schlacken mit Salzsäure von 21 bis 22° B., läfst zwei Tage stehen und giefst dann die Lösung von 36 bis 37° B. ab. Der Rückstand wird von Neuem mit Salzsäure behandelt. Die Lösung verdünnt man zur Abscheidung der Kieselsäure mit Wasser und kann, nachdem dieselbe erfolgt ist, sie direct zum Druck (für *Anilinschwarz*) verwenden. — Um aus einer derartigen salzsauren Lösung ein an Vanadium reiches Product darzustellen, verdünnt man dieselbe mit Wasser und versetzt mit essigsaurem Ammoniak, um die freie Salzsäure zum Theil durch Essigsäure zu ersetzen. Dabei scheiden sich die Phosphate des Eisenoxyds, Vanadiums und Aluminiums aus, während die des Eisen-

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 49; Compt. rend. **95**, 42.

oxyduls, Kalks, Mangans und der Magnesia in Lösung bleiben. Auf diese Weise kann man aus einer Schlacke mit 1,50 Proc. Vanadium einen Niederschlag erhalten, welcher bis 20 Proc. Vanadium enthält. Ein solcher bei 120° getrockneter Niederschlag hatte z. B. die Zusammensetzung :

Glühverlust	Va_2O_4	Va_2O_5	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO +MnO	SiO_2	Cl
21,60	20,30	11,83	25,61	8,20	2,96	6,65	Spuren	0,54	0,47
	= 19,15 Va.								

Bei der Verarbeitung von Schlacken, welche weniger als 1,50 Proc. Vanadium enthalten, empfiehlt es sich, den Vanadiumgehalt in der Art anzureichern, dafs man einen Ueberschufs von gepulverter Schlacke zusetzt. Dabei entsteht ein grauweifser Niederschlag, welcher fast die ganze Menge des Vanadiums enthält. Man löst ihn in der hinreichenden Menge Salzsäure und versetzt mit einem Acetat. Zur Darstellung von *metavanadinsaurem Ammoniak* röstet man die erhaltenen Niederschläge von Hypovanadinphosphaten an der Luft, wobei dieselben eine ockergelbe bis braunrothe Farbe annehmen. Hierauf nimmt man das Product mit ammoniakalischem Wasser auf, kocht die gelbe Flüssigkeit bis zur Entfärbung, filtrirt und versetzt mit Salmiaklösung. Aus 14 kg Schlacken mit 1,5 Proc. Vanadin wurden 250 g Metavanadat mit 42 bis 43 Proc. Vanadin erhalten.

A. Drouin (1) liefs sich ein Verfahren zur *Extraction von Blei, Silber, Kupfer, Nickel und Kobalt* auf nassem Wege patentiren. Die gepulverten und bei niedriger Temperatur gerösteten Erze werden mit einer angesäuerten Kochsalzlösung (20 bis 25 Proc. NaCl) behandelt, welche heifs angewendet wird, wenn die Erze Blei enthalten. Bei der Abkühlung der Lösung krystallisirt Chlorblei; Kupfer wird aus der Lösung durch metallisches Eisen gefällt. Aus der mit Chlor behandelten Lösung wird Eisenoxyd durch kohlensauren Kalk, alsdann Kobalt- und Nickeloxyd durch Kalkwasser gefällt. Anstatt Chlor anzuwen-

(1) Ber. 1882, 2648.

den soll man die drei Metalle auch als Sulfide fällen, von denen das Schwefeleisen mit verdünnter Salzsäure aufgelöst wird. Die Eisenlösung kann dann an Stelle der Kochsalzlösung zur Extraction der Erze verwendet werden. Die Sulfide von Kobalt und Nickel werden geröstet. Die Extractionsflüssigkeit kann somit wiederholt verwendet werden.

Auf zwei Artikel (1) über die *Herstellung* und *Verarbeitung von Blei*, welche wesentlich statistische und technische Angaben enthalten, sei hier verwiesen.

J. Glover (2) stellte Versuche über die Verwendbarkeit von kupfer- und antimonhaltigem *Blei* für *Schwefelsäurekammern* an. Zu diesem Zwecke wurden Bleche aus den verschiedenen Legirungen 110 Tage lang in eine Bleikammer gehängt. Dabei verlor reines Blei 7,5 Proc. Mit Kupfer und Antimon legirtes Blei erlitt folgende Verluste :

Kupfergehalt	Verlust	Antimongehalt	Verlust
0,1	7,1 Proc.	0,1	8,1 Proc.
0,2	7,1 „	0,2	9,2 „
0,3	7,5 „	0,3	10,9 „
0,4	9,1 „	0,4	11,6 „
0,5	8,5 „	0,5	11,9 „
0,75	8,7 „		

Ein Referat von W. S. Saunders (3) über eine Arbeit von Belgrand, die *Wirkung von Wasser auf Bleiröhren* betreffend, enthält nichts Neues.

A. H. Allen (4) zeigte, daſs — entgegen der Annahme, daſs *Blei* von Wasser, welches etwas Schwefelsäure enthält, weniger angegriffen wird — Bleisulfat mehr als doppelt so löslich ist, als Bleicarbonat. Wasser, dem Spuren von Schwefelsäure zugesetzt waren, löste mehr Blei, als Wasser von neutraler oder nur äuſserst schwach saurer Reaction.

Nach einem Bericht von Landberg (5) betrug die *Blei-*

(1) Dingl. pol. J. **245**, 421, 515. — (2) Chem. News **45**, 105. — (3) Chem. News **45**, 7. — (4) Chem. News **46**, 145; vgl. ebendaselbst 88; A. Philip, Chem. News **46**, 170; W. Thomson, ebend. **46**, 116. — (5) Chem. Centr. 1882, 190 (Ausz.).

und Silberproduction in Deutschland im Jahre 1880 und zwar an Blei 85362592 kg, an Glätte 3283350 kg, an Silber 183708 kg, die Bleiproduction Amerikas in demselben Jahre 97800 t, die der ganzen Welt etwa 430000 t.

A. Guyard (H. Tamm) (1) berichtete über die Metallurgie des *Bleis* und *Silbers* in Leadville (Colorado).

Huntington (2) untersuchte die Reactionen, welche bei dem mexikanischen *Amalgamationsprocefs* vorgehen. Da Schwefelzink sich mit Kupferchlorid in Schwefelkupfer und Chlorzink umsetzt, so sind Zinkblende haltende Erze schlecht zum Amalgamiren geeignet. Die Zersetzung von *Kupferchlorid* und *Schwefelsilber* verläuft nach Rammelsberg nach folgender Gleichung: $Ag_2S + CuCl_2 = CuS + 2\,AgCl$. Nach Huntington wirkt gleichzeitig das Kupferchlorid auf Schwefelkupfer unter Bildung von Schwefel und Kupferchlorür. *Kupferchlorür* und Schwefelsilber liefern Chlorsilber und Halbschwefelkupfer. Behandelt man dieses Gemenge mit Ammoniak, so finden folgende zwei Reactionen statt: $2\,AgCl + Cu_2S + NH_3 = Ag_2S + Cu_2Cl_2 . NH_3$ und $2\,AgCl + Cu_2Cl_2 . NH_3 = Ag_2 + 2\,CuCl_2 . NH_3$.

Nach P. Laur (3) werden *Silbererze*, in welchen das Silber mit Chlor, Brom, Jod oder Schwefel vereinigt ist, durch Wasserstoff in statu nascendi reducirt. Wendet man 1 procentige Natronlauge und ein aus 2 Thln. Zinn und 100 Thln. Quecksilber bestehendes Amalgam zu der Reduction an, so entsteht Silberamalgam.

E. Teuber (4) empfahl als Oxydationsmittel bei der Eschka'schen *Quecksilberprobe* (5) Bleisuperoxyd.

G. A. König (6) stellte Versuche über die *Wirkung* von *Holzkohle* und *Lampenrufs* auf *Goldchlorid* an und zeigte, dafs erstere bei der Reduction physikalisch und chemisch, letztere nur chemisch wirkt.

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 773. — (2) Chem. News **46**, 177. — (3) Compt. rend. **95**, 38. — (4) Chem. Centr. 1882, 283. — (5) JB. f. 1872, 916; f. 1881, 1252. — (6) Chem. Centr. 1882, 831 (Ausz.).

Egleston (1) beschrieb die Apparate, welche zur Ausführung von Gutzkow's *Verfahren* der *Goldausscheidung* (2) in Kalifornien angewendet werden.

Nach Küstel (3) ist das Rösten von *Goldtellur* oder *Silbertellur*, das reich ist an Gold *(Petzit)*, eine äufserst subtile Operation. Alle Tellurverbindungen mit Gold zeigen während des Röstens keinen bemerkbaren Goldverlust, bis auf einige, bei denen er sich auf ein beträchtliches, auf 20 Proc. oder noch mehr beläuft, und zwar rührt dieser Verlust von Verflüchtigung her. Wenn Salz während der Röstung zugegen ist, so verflüchtigt sich Tellurchlorid.

A. D. van Riemsdijk (4) veröffentlichte einige Notizen über die *Bestimmung von Gold und Verbindung desselben mit anderen Edelmetallen.* Um dem Verlust von Gold bei der Prüfung des letzteren vorzubeugen, empfiehlt Er die Probe zwischen zwei Capellen, von denen die eine den Deckel der anderen bildet, zu schmelzen. — Platinhaltiges Silber kann auf der Capelle gereinigt werden, wenn der Gehalt der Legirung an Platin nicht $^{150}/_{1000}$ übersteigt. — Es ist unmöglich, durch Abtreiben den Gehalt an Gold in einer Legirung, welche mehr als Spuren von Rhodium enthält, zu bestimmen. — Iridium und Osmiumiridium vereinigen sich selbst bei höherer Temperatur nicht mit Gold.

H. Röfsler (5) hat, um *kupferreiche Silberlegirungen*, welche gleichzeitig *viel Gold* enthalten, *mittelst Schwefelsäure zu scheiden*, ein altes Verfahren der Alchymisten, welche die Legirungen mit Schwefel schmolzen und dann auf die geschmolzene Masse Bleiglätte aufstreuten, weiter ausgebildet (6), so dafs es in Scheideanstalten und Blei- und Kupferhütten Anwendung finden kann. Zu diesem Zweck wird die Legirung mit soviel Schwefel geschmolzen, dafs Kupfer und Silber voll-

(1) Chem. Centr. 1882, 508 (Ausz.). — (2) JB. f. 1871, 977. — (3) Chem. Centr. 1882, 783 (Ausz.). — (4) Rec. Trav. chim. **1**, 188. — (5) Dingl. pol. J. **244**, 222; Chem. Centr. 1882, 543 (Ausz.). — (6) D. R. P. Anmeldung Kl. 40 Nr. 1721 vom 23. März 1882.

ständig in die Schwefelmetalle übergeführt werden. Durch Aufblasen von Luft auf die geschmolzenen Schwefelmetalle entweicht schweflige Säure und das geschmolzene Silber und Gold sinken zu Boden. Aber auch Kupfer wird an der Oberfläche metallisch ausgeschieden, indem das durch die Luft gebildete Kupferoxyd durch die schweflige Säure reducirt wird. Das Kupfer tauscht sich beim Herabsinken durch die geschmolzene Säule von Schwefelmetall gegen Silber und Gold aus. Daher finden sich, namentlich im Anfange des Processes, nur diese beiden Metalle am Boden des Schmelzgefäfses ausgeschieden. In analoger Weise erfolgt die Verarbeitung von silber- und goldhaltigen Bleigesteinen.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (1) untersuchten einige *explosive Legirungen des Zinks mit Platinmetallen.* Die *Osmium*verbindungen lassen sich nicht auf mechanischem Wege trennen; wenn man versucht die Legirungen in einem Stahlmörser zu zerkleinern, so dringt das *Osmium-Iridium* in den Stahl ein, ohne zu zerbrechen. Schmilzt man die Legirung dagegen mit ihrem 25- bis 30fachen Gewicht Zink, erhält das Gemenge einige Stunden lang auf Rothglühhitze und erhitzt dann noch stark, um das Zink zu verflüchtigen, so bleibt eine schwammige, leicht zerreibliche Masse zurück, welche leicht und vollständig durch ein Gemenge von Baryumnitrat und Baryumsuperoxyd, das Dieselben zur Oxydation von Osmium und Iridium angewandt haben, angegriffen und dadurch in Säuren löslich gemacht wird. Da der Baryt sich aus den Lösungen leicht abscheiden läfst, so wird hierdurch eine Analyse der Osmiumlegirung leicht möglich. Welche Rolle hierbei das Zink spielt, konnte durch die bisherigen Arbeiten nicht aufgeklärt werden. Bei der Ausführung des Versuchs verfährt man folgendermafsen. Das Zink wird bei Rothglühhitze geschmolzen und das Osmiumiridium hineingethan. Es erfolgt eine lebhafte Wärmeentwicklung. Man erhält die Masse bei dieser Temperatur 5 bis 6 Stunden lang und behandelt nach dem Erstarren den Regulus

(1) Compt. rend. 94, 1557; Chem. Centr. 1882, 468 (Ausz.).

mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Zink leicht gelöst wird, während eine schwarze graphitähnliche Masse zurückbleibt; diese enthält alle edlen Metalle der Osmiumlegirung. Der gröfste Theil des darin enthaltenen Eisens hat sich gleichzeitig mit dem Zink gelöst, dagegen bleibt eine beträchtliche Menge Zink mit den beiden edlen Metallen verbunden und läfst sich auch durch lange fortgesetzte Einwirkung von Salzsäure nicht beseitigen. Dieser gut gewaschene und bei 100° getrocknete Rückstand entwickelt einen schwachen Geruch nach Osmiumsäure. Bei 300° entzündet er sich rasch, fast unter Explosion und stöfst eine reichliche Menge von Rauch aus, welcher aus Zinkoxyd und Osmiumsäure besteht. Da diese Entzündung auch im Vacuum ohne Entwicklung von Gas und auch ohne Bildung von Zinkoxyd und Osmiumsäure erfolgt, so mufs man annehmen, dafs bei 300° eine unter grofser Wärmeentwicklung stattfindende Zustandsänderung eintritt. An der Luft ist diese Veränderung unmittelbar von einer Verbrennung begleitet, welche die Wärmeentwicklung noch steigert. Dieser Rückstand wird auch durch concentrirte Salpetersäure und Königswasser nur theilweise angegriffen. Er oxydirt sich mit Lebhaftigkeit und vollständig, wenn man ihn in ein geschmolzenes Gemenge von Kali und Kalinitrat einträgt. Ebenso wird er oxydirt durch Erhitzen mit einem Gemenge von wasserfreiem Baryt und Baryumnitrat. Das Osmium löst sich in Zink einfach auf und bleibt nach dem Auflösen unverändert zurück. *Palladium* und *Platin* geben bei gleicher Behandlung Legirungen, welche beim Erhitzen im Vacuum keine Modification erleiden; das *Rhodium* dagegen und namentlich das *Iridium* und *Ruthenium* verbinden sich mit dem Zink unter lebhafter Wärmentwicklung und wenn man diese Legirungen mit Salzsäure behandelt, so bleiben Rückstände, welche beim Erhitzen auf 300° eine von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Umwandlung in eine isomere Modification erleiden. Vor dieser Wärmeentwicklung sind die schwarzen Rückstände mehr oder weniger leicht durch Königswasser angreifbar, nach der Wärmeentwicklung haben sie diese Eigenschaft verloren und besitzen dann ein metallisches Aussehen. Das thermische Phäno-

men, welches die Zustandsänderung des iridiumhaltigen Rückstandes begleitet, ist so deutlich ausgesprochen, dafs es benutzt werden kann, um kleine Mengen (1 bis 2 Proc.) Iridium im Platin zu entdecken. Man schmilzt das zu unterscheidende Platin in Zink, löst die Legirung in verdünnter Salzsäure und erhitzt den getrockneten Rückstand in einer Platinschale auf 300°, wobei er, wenn Iridium zugegen ist, an verschiedenen Punkten lebhaft erglüht. Ruthenium und Rhodium bringen ähnliche Erscheinungen hervor. Das Osmium ist demnach das einzige Platinmetall, welches beim Zusammenschmelzen mit Zink nichts von diesem zurückhält und hiernach erklärt sich die Einwirkung des *Zinks* auf die *Osmium-Iridium*legirung leicht. Wenn die Wärme, welche bei der Verbindung von Iridium mit Zink entwickelt wird, gröfser ist als die bei der Verbindung von Osmium und Iridium entstehende, so wird nach dem Gesetz der Thermochemie die Osmiumiridiumverbindung durch Zink zerstört. Das Osmium löst sich und kann in dem überschüssigen Metall krystallisiren. Das Iridium und die übrigen Metalle bleiben mit dem Zink verbunden. Der Rückstand von der Einwirkung der Salzsäure auf die überschüssiges Zink enthaltende Legirung bildet die obengenannte explosive Verbindung.

J. Holland (1) gab ein Verfahren an zum *Giefsen und Formen von Iridium*, welches sich bis jetzt noch nicht hat ausziehen lassen, an, welches darin besteht, dafs man dem zum Weifsglühen erhitzten Erz Phosphor zusetzt, welchen man später mit Kalk unter Anwendung eines hohen Wärmegrades entzieht. Das Metall ist dem Stahl nicht unähnlich, jedoch härter; es leidet nicht durch Rost oder Aetzen. Es kann mit Vortheil an Stelle der Kohle für elektrisches Licht benutzt werden. — Auch W. L. Dudley (2) machte Mittheilungen über Holland's Verfahren, *Iridium* zu schmelzen, welches für die Spitzen von Schreibfedern benutzt wird. Man schmilzt das Metall in

(1) Chem. Centr. 1882, 384 (Ausz.). — (2) Chem. News 45, 168.

Tiegeln bei Weifsgluth und setzt Phosphor zu. Das so erhaltene Product enthält über 7 Proc. Phosphor und ist fast so hart wie Rubin. Von Säuren wird es nicht angegriffen. Um den Phosphor zu entziehen erhitzt man das Metall mit Kalk in hessischen Tiegeln.

Wilm (1) gab an, dafs man kein reines *Palladium* erhält, wenn man das Metall als Cyanür aus der salpeters. Lösung des Gemisches von Platinmetallen mit Quecksilbercyanür niederschlägt und das Cyanür erhitzt. Das Metall enthält vielmehr noch bis zu 20 Proc. Platin sowie etwas Iridium und Rhodium.

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze.

P. Margis (2) stellte *Sauerstoff für technische Zwecke* durch *Dialyse* der atmosphärischen *Luft* mittelst eines eigenthümlichen Dialysir*apparats* dar. Es wird dabei die Luft mittelst einer Pumpe oder eines Saugapparats angesaugt und wiederholt durch eine Kautschukmembran durchgedrückt. Beim Durchdrücken durch eine Membran erhält man ein Gemenge von etwa 40 Proc. Sauerstoff und 60 Proc. Stickstoff, beim Durchgange durch eine weitere Membran ein Gemenge von etwa 60 Proc. Sauerstoff und 40 Proc. Stickstoff, beim Durchgange durch eine dritte Membram ein Gemenge mit 80 Proc. Sauerstoff und beim Durchgange durch eine vierte Membran ein Gas mit 95 Proc. Sauerstoff. Zur Herstellung der Membranen wird Taffet in eine Lösung getaucht, welche besteht aus 400 Thln. Schwefelkohlenstoff oder leichtem Petroleumäther von 0,65 spec. Gewicht, 20 Thln. Normalweingeist, 10 Thln. Aether und 50 Thln. Kautschuk. Nach der schnell vor sich gehenden Verdunstung der Lösungsmittel ist der Taffet mit einer sehr dünnen und ge-

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 139 (Corresp.). — (2) Chem. Centr. 1882, 697 (Ausz.).

schmeidigen Kautschukschicht bedeckt. Dieser einfach oder mehrfach übereinandergelegte Taffet wird zwischen zwei Drahtgewebe gesteckt und bildet die Dialysirmembran. Auf die Beschreibung des Apparats sei verwiesen.

N. A. Hélouis (1) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur *Bereitung* von *Sauerstoff* und *Wasserstoff*. Der *Wasserstoff* wird durch Zersetzung von Dampf mittelst Holzkohle in Retorten erzeugt. Das Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure wird durch einen Cylinder geleitet, in welchem sich Gyps in dunkler Rothgluth befindet. Das Kohlenoxyd reducirt das Calciumsulfat zu Sulfid. Das nun vorhandene Gemisch von Wasserstoff und Kohlensäure wird durch Sodalösung geleitet, wo sich Natriumdicarbonat bildet, während reiner Wasserstoff entweicht. — Der *Sauerstoff* wird durch Zersetzung von Gyps mittelst Kieselsäure (600 Thle. Gyps und 340 Thle. Flufssand) erhalten. Die Retorten befinden sich in demselben Ofen wie die für die Wasserstoffdarstellung und wird überhitzter Dampf aus derselben Rohrleitung eingeleitet. Das entweichende Gemisch von Sauerstoff und schwefliger Säure wird durch Natronlauge geleitet, wobei sich Natriumsulfit bildet; der Sauerstoff danach durch Kalkmilch gewaschen und gelangt er dann in den Gasbehälter. Aufserdem wird die Gewinnung von sauerstoffreicher *Luft* beschrieben. Zu diesem Zweck wird atmosphärische Luft in einen Behälter, der ein Gemisch von Wasser mit 20procentigem *Glycerin* enthält, mit 10 Atmosphären gedrückt. Dabei wird vorwiegend Sauerstoff aufgelöst. Wird die Operation noch zweimal wiederholt, so erhält man ein Gemisch von 75 Proc. Sauerstoff und 25 Proc. Stickstoff. An Stelle des verdünnten Glycerins sollen auch *Terpentin*, Natriumphosphat- oder -carbonatlösung oder *Alkohol* oder Kohle verwendet werden. 100 Liter Holzkohle sollen bei 10 Atmosphären 900 Liter Sauerstoff und 600 Liter Stickstoff absorbiren. Oder die Luft kann auch mittelst der Dialyse durch mit Kautschuk überzogene Seide (s. oben) an Sauerstoff angereichert werden.

(1) Ber. 1882, 1221 (Patent).

W. Weldon (1) erhielt eine Reihe Patente auf die Fabrikation von *Chlor*. Hieraus mögen folgende Verfahren angeführt sein. Die Verbindung von Mangandioxyd mit Magnesia, Kalk oder Manganoxydul wird in Salzsäure gelöst. Es entwickelt sich Chlor und man erhält eine Lösung von Manganchlorür und Chlormagnesium resp. Chlorcalcium. Diese wird eingedampft, bis sich bei weiterer Concentration Salzsäure entwickeln würde. Die concentrirte Lösung wird mit Magnesiummanganit gemischt, aus der Mischung werden Ziegel geformt und letztere in einem Strom vorgewärmter Luft erhitzt. Dabei wird Chlor mit Salzsäure gemischt frei. Der Rückstand besteht aus den oben genannten Mangandioxydverbindungen, welche wieder in der oben angegebenen Weise benutzt werden. — W. Weldon und W. Strype (2) erhielten ein Patent auf eine Verbesserung in der Fabrikation von *Chlor* nach dem Verfahren von Weldon (3). Die Verbesserung besteht darin, daſs die rohe Salzsäure zunächst mittelst Chlorcalcium von Schwefelsäure befreit und dann statt mit kohlensaurem Kali mit Manganschlamm neutralisirt wird. Sie kommt hierauf in den Oxydirer. Den seiner „Basis" beraubten Manganschlamm giebt man in die Chlorentwickler zurück.

G. Eschelmann (4) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von *Salzsäure* aus Chlorcalcium und Chlormagnesium. Beim Erhitzen von Chlorcalcium mit Magnesiumsulfat bei Gegenwart von Wasser bildet sich ein basisches *Calciummagnesiumsulfat* und Salzsäure : $CaCl_2 + MgSO_4 + H_2O = (MgO . CaSO_4) + 2 HCl$. Die genannten Stoffe werden gemahlen, gemischt und mit Wasser zu einem Brei angemacht und dann mäſsiger Glühhitze ausgesetzt. Man kann zu diesem Verfahren auch Chlormagnesium und Magnesiumsulfat oder Chlormagnesium und Calciumsulfat anwenden. Dagegen findet zwischen Chlorcalcium und Calciumsulfat keine Reaction statt :

(1) Ber. 1882, 398 (Patent); Dingl. pol. J. **245**, 24. — (2) Ber. 1882, 90 (Patent). — (3) JB. f. 1867, 911. — (4) Ber. 1882, 264 (Patent); Dingl. pol. J. **244**, 87 (Patent).

$MgCl_2 + MgSO_4 + H_2O = MgO.MgSO_4 + 2HCl$. Das basische Magnesiumsulfat liefert beim Kochen mit Wasser Magnesiumsulfat und Magnesia.

Ein Referat (1) über die Darstellung von *Brom* enthält nichts Neues.

F. J. Bolton und J. A. Wanklyn sowie H. Bunte (2) empfehlen *Leuchtgas* von *Ammoniakgas* durch *Superphosphat* zu befreien. Das dabei erhaltene *Ammoniaksuperphosphat* kann als Düngemittel Verwendung finden.

Th. Schlösing (3) liefs sich die Gewinnung des *Ammoniaks* aus Cloakenwässern u. s. w. durch Fällen als Ammoniummagnesiumphosphat mit Hülfe von feiner Phosphorsäure und Magnesia patentiren. Zur Fällung der Magnesia aus ihren Lösungen dienen poröse Stücke von gelöschtem Kalk, welche aus Kalkhydrat und gebranntem Dolomit hergestellt sind und denen die Magnesialösung systematisch begegnet. Die nöthige Phosphorsäure wird durch Behandlung von Knochen oder mineralischen Phosphaten mit Schwefelsäure dargestellt.

Auf einen Artikel (4) über die Herstellung von *Ammoniak*, in welchem eine Reihe von Apparaten beschrieben wird, sei verwiesen.

Th. M. Drown (5) stellte eine Untersuchung über die *Schwefelverbindungen in der Kohle* an und kam zu dem Resultat, dafs dieselben öfters in erheblicher Menge organischer Natur sind.

C. Opl (6) empfiehlt zur Regeneration von *Schwefel* und *Kalkstein* aus *Soda*rückständen, welche der Hauptmasse nach aus Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk und Coaks bestehen, die Sodarückstände mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Hierbei geht das Schwefelcalcium CaS in das lösliche Calciumsulfhydrat H_2CaS_2 über, das durch Filtration von dem kohlensauren Kalk und Coaks getrennt werden kann. Das Calciumsulfhydrat wird

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 908. — (2) Dingl. pol. J. **245**, 40. — (3) Ber. 1882, 1350 (Engl. Patent). — (4) Dingl. pol. J. **244**, 229; **246**, 224. — (5) Am. Chem. J. **4**, 8. — (6) Dingl. pol. J. **246**, 37.

entweder mit Kohlensäure in kohlensauren Kalk und Schwefelwasserstoff zerlegt, oder mit Luft in eine Schwefellauge übergeführt, welche beim Zersetzen mit Salzsäure Schwefel liefert. — H. Schäppi (1) stellte eine Experimentaluntersuchung über Mond's *Schwefelregeneration* (2) an, auf welche verwiesen wird.

Eine Notiz (3) in Dingler's Journal behandelt die Darstellung von *arsen- und selenfreier Schwefelsäure* aus Sodarückständen.

W. Weldon (4) liefs sich ein Patent auf die Verwerthung von *Rückständen aus der Schwefelsäurefabrikation* ertheilen. Dasselbe bezieht sich auf die Nutzbarmachung der Eisenchloridlösung, welche bei der Verarbeitung der Pyritrückstände auf Kupfer erhalten wird, sowie auf die gelben Laugen, welche bei Verarbeitung der Sodarückstände sich ergeben. Die Rückstände von der Kupferextraction werden mit Chlorcalciumlösung, als welche die Rückstände des Weldonchlorprocesses (5) dienen können, behandelt. Aus dem Natriumsulfat in jenen wird Gyps gefällt. Die davon abgeschiedene Lösung von Eisenchlorid und Chlornatrium kann zur Fällung von Schwefel aus den gelben Laugen dienen. Oder es wird der Lösung vorher Kalk oder Eisenoxyd zugesetzt (I. $Ca(SH)_2 + FeCl_2 = CaCl_2 + FeS + H_2S$. II. $CaS_2 + FeCl_2 = CaCl_2 + FeS + S$). Der Niederschlag, welcher Schwefel, Schwefeleisen und eventuell andere Metallsulfide enthält, wird nach vorheriger Oxydation an der Luft verbrannt. Die Menge des Zusatzes von Kalk oder Eisenoxyd richtet sich nach der Beschaffenheit der gelben Laugen. Es darf sich kein Schwefelwasserstoff entwickeln.

K. Abraham (6) berichtete über die Strömungen, denen das Gasgemenge bei dem *Bleikammerprocefs* in den Bleikammern unterworfen ist. Nach Schwarzenberg (7) sollen sich die Gase in horizontalen Schichten von der Decke zum Boden

(1) Dingl. pol. J. **245**, 341, 387. — (2) JB. f. 1868, 924 u. 926; f. 1871, 1015; f. 1878, 1129. — (3) Dingl. pol. J. **243**, 151. — (4) Ber. 1882, 2637 (Patent). — (5) JB. f. 1867, 911. — (6) Dingl. pol. J. **245**, 416. — (7) Bolley, chemische Technologie **2**, 365.

der Kammer bewegen. Dagegen behauptet Abraham: die Gase bewegen sich in verticalen, zur Kammerlänge senkrechten Schichten vom Eintritt zum Abzugsrohr. Jedes einzelne Gasmolekül aber beschreibt in der Kammer eine Schraubenlinie, deren Achse zur Kammerlänge parallel ist.

G. Lunge (1) zeigte, dafs das Patent von Lasne und Benker (2) insofern der Grundlage entbehrt, als die *Untersalpetersäure* sich leicht in Schwefelsäure auflöst und dabei in Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure übergeht. — Derselbe (3) theilte an einer anderen Stelle mit, dafs in der That das Verfahren von Lasne und Benker in der Praxis sich nicht bewährt habe.

Zur Absorption und Nutzbarmachung der in Feuerungs- und Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure sind einige Vorschläge (4) gemacht und Patente genommen worden. Nach R. Hasenclever (5) nimmt Schwefelsäure aus Gasgemischen Schwefelsäuredämpfe und besonders in der Kälte auch schweflige Säure auf. — H. Precht (6) verwendet Magnesiahydrat und Thonerdehydrat, welche beide aus Gasgemischen leicht schweflige Säure unter Bildung von schwefligsauren Salzen aufnehmen, die dann durch Glühen in reine schweflige Säure und Magnesia beziehungsweise Thonerde übergeführt werden. — In entsprechender Weise verwendet Schnabel (7) Zinkoxyd. Derselbe berichtet, dafs eine Veränderung der Röstgase mit Luft die Schädlichkeit der schwefligen Säure zwar vermindert, aber nicht beseitigt. Die Absorption durch Wasser ist schwierig und praktisch kaum ausführbar, besser die durch Wasser und Kalkstein. Die Verarbeitung des Hüttenrauchs auf Schwefelsäure ist nur bei Gasen mit mindestens 4 Proc. schwefliger Säure vortheilhaft. — Nach Th. Fleitmann (8) wird das schweflige Säure haltige Gasgemisch durch einen Schachtofen geleitet, welcher

(1) Ber. 1882, 488; Dingl. pol. J. 244, 247. — (2) JB. f. 1881, 1264. — (3) Dingl. pol. J. 246, 339. — (4) Dingl. pol. J. 246, 228. — (5) D. R. P. Nr. 17871 vom 20. April 1881. — (6) D. R. P. Nr. 17000 vom 6. Juli 1881. — (7) D. R. P. Nr. 16860 vom 8. April 1881. — (8) D. R. P. Nr. 17397 vom 21. August 1881.

mit Eisenoxyd und Kohle gefüllt ist. Gleichzeitig wird etwas atmosphärische Luft mit eingetrieben, um die Verbrennung der Kohle zu unterhalten, so dafs die Säuren des Schwefels und des Metalloxyds reducirt werden und sich als Schwefeleisen am Boden des Schachtofens ansammeln. — Kosmann besprach die Verwerthung der schwefligen Säure mittelst Schwefelcalcium. Auf die Beschreibung des dabei angewendeten *Apparats* mufs verwiesen werden.

P. Kienlen (1) berichtete über *einen an Selen reichen Rückstand* aus der Industrie und über ein neues Verfahren, dieses Metalloïd zu gewinnen. Beim Rösten der *Kiese* entweicht selenige Säure, welche durch schweflige Säure zu Selen reducirt wird. Letzteres wird von der durch den Gloverthurm gehenden Schwefelsäure gelöst und ist seine Menge zuweilen so bedeutend, dafs die austretende Schwefelsäure stark blutroth gefärbt ist. Durch Verdünnen solcher Säure mit 3 Vol. Wasser und längeres Stehen an einem warmen Orte scheidet sich das Selen ab. Hierbei zeigten sich bei der Behandlung von Gloversäure und Kammersäure folgende Unterschiede :

	Gloversäure	Kammersäure
Dichte	1,606 (54,5° B.)	1,532 (50,2° B.)
Selen im Liter	28,8 mg	34,2 mg
Selen im Kilo	17,8 mg	22,3 mg.

Wird eine derartige selenhaltige Schwefelsäure zur Darstellung von Salzsäure benutzt, so entweicht das Selen mit den Salzsäuredämpfen und setzt sich in den ersten Vorlagen als ein röthlicher Schlamm ab. Die roth fluorescirende Säure gab bei der Untersuchung :

Dichte	1,165 (20,4 B.)
Selen im Liter	25 mg
Selen im Kilo	21,4 mg.

Der Schlamm enthielt 41 bis 45 Proc. Selen. Um letzteres zu gewinnen behandelt man den mit Wasser angerührten Schlamm mit Chlor, wobei selenige Säure und Selensäure ent-

(1) Bull. soc. chim. [2] 37, 440.

stehen. Ist die rothe Farbe verschwunden, so filtrirt man durch Filzbeutel, kocht das Filtrat mit Salzsäure und fällt das Selen mit Natriumdisulfit aus. Es schlägt sich in Flocken nieder, welche sich beim Kochen zusammenballen. Schliefslich wird es geschmolzen.

W. Galloway (1) besprach den Einflufs *des Kohlenstaubs bei Kohlengrubenexplosionen*. Aus Seinen Versuchen, sowie aus denen von F. A. Abel (2) geht hervor, dafs Kohlenstaub die Explosionen bedeutend fördert und auf weite Entfernungen überträgt. Man versuchte die Entwicklung des Kohlenstaubs durch Besprengen mit Wasser oder Bestreuen mit Kochsalz oder Chlorcalcium zu hindern. Letzteres Mittel, durch welches die Luft noch mehr ausgetrocknet wird, dürfte sich nicht empfehlen.

Aus einem Artikel (3) über die Herstellung von *Alkalien*, welcher im Wesentlichen ein Referat über neue Patente ist, möge hier Folgendes hervorgehoben sein. Lunge empfiehlt zur Aufschliefsung von *Schwefelkies*, *Zinkblende* u. dgl. Salpetersäure von nicht über 1,42 spec. Gew. zu nehmen, dieselbe aber mit 1/2 Vol. Salzsäure zu mischen, um einer Ausscheidung von Schwefel vorzubeugen, resp. denselben leichter zu oxydiren. — Zur *Bestimmung* von wenig *Kohlensäure* im Aetznatron wird von Lunge die Chlorbaryummethode vor dem Titriren mit Phenacetolin vorgezogen; letzteres ist jedoch empfehlenswerth bei gröfseren Mengen von Soda neben Aetznatron, causticirten Laugen, Rohsodalaugen u. s. w. — M. Schaffner und W. Helbig erhielten ein Patent auf ein *combinirtes Verfahren der* Leblanc- *und der Ammoniak-Sodafabrikation*. Sie machen den Vorschlag, die nach dem Leblanc'schen Verfahren erhaltenen Sodarückstände mit Chlormagnesium zu behandeln. Die hierbei gebildete Magnesia, sowie die aus dem überschüssigen Chlormagnesium durch Zusatz von gebranntem Kalk oder Dolomit gefällte

(1) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 437, 490. — (2) Chem. News **45**, 189, 199, 213, 225; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 1063; **13**, 13, 54; vgl. JB. f. 1881, 1238, 1440. — (3) Dingl. pol. J. **245**, 508; **246**, 279.

wird verwendet, um aus den Salmiaklaugen der Ammoniak-Sodafabrikation Ammoniak zu entwickeln, wobei wieder Chlormagnesium erhalten wird. — Zur Darstellung von *Kaliumsulfat aus Schönit* wird nach E. Meyer die Trennung der beiden Salze dadurch bewirkt, daſs eine heiſs gesättigte wässerige Lösung von Schönit mit einem Ueberschuſs von Schönitsalz kurze Zeit gekocht wird, wobei sich zum Theil Kaliumsulfat ausscheidet, während die entsprechende Menge Magnesiumsulfat in Lösung bleibt. — Bei der *Extraction* von *Schönit aus Kainit* ist nach H. Grüneberg zu berücksichtigen, daſs eine gesättigte Kochsalzlösung bei 80 bis 100° nahezu die Hälfte ihres Gewichts an Schönit aus dem Kainit löst. Aus dieser Lösung krystallisirt der Schönit beim Erkalten fast vollständig heraus. Die Mutterlauge davon kann, wenn sie nicht zu reich an Chlormagnesium ist, wieder zur Extraction verwendet werden. Es genügt eine dreimalige Auslaugung, oder man laugt in ununterbrochener Weise aus und zwar befindet sich das Chlormagnesium wesentlich in der ersten Extractionslauge, welche in den Chlorkaliumbetrieb geht, oder man gewinnt das beim Eindampfen durch Umsetzung entstandene Chlorkalium direct. — Zur Darstellung von *Kaliumcarbonat* aus Chlorkalium wird nach B. Wittgen und E. Cuno concentrirte Chlorkaliumlösung mit Zinkoxyd, Zinkhydrat oder Zinkcarbonat versetzt und in geschlossenen Gefäſsen mit Kohlensäure behandelt. Es fällt ein Kalium-Zinkdoppelcarbonat aus, während Chlorzink in Lösung geht. Jenes wird durch heiſses Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, worauf man die Kaliumcarbonatlösung eindampft. Die Chlorzinklösung enthält noch Chlorkalium und Zink als Bicarbonat gelöst. Beim Eindampfen scheidet sich Zinkcarbonat und dann Kalium-Zinkdoppelchlorid aus, welches durch Lösen und Krystallisiren in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Drevermann (1) gab ein Verfahren an, um *Alkaliphosphate* aus den bei der Entphosphorung des Roheisens erhaltenen

(1) Dingl. pol. J. **244**, 228.

Schlacken oder Phosphoriten und dergleichen Mineralien zu erhalten. Die gepulverten Schlacken werden zunächst unter Luftabschlufs in 10procentiger Salzsäure gelöst. Soll die Lösung in offenen Gefäfsen stattfinden, so wird das Schlackenpulver mit soviel Eisenfeilspähnen versetzt, dafs das aus den Schlacken und dem zugesetzten Eisen gelöste Eisenchlorür in Form von Eisenoxyd berechnet bei der Ausfällung der ebenfalls gelösten Phosphorsäure als normales Eisenoxydphosphat noch überschüssiges Eisen in Lösung zurückläfst. Durch Vorversuche ist das Gewichtsverhältnifs der in Arbeit genommenen Schlacken nebst den etwa zugesetzten Eisengranalien zu dem der verdünnten Salzsäure so gewählt, dafs möglichst wenig Säure ungesättigt bleibt, andererseits auch kein gallertartiges Calciumsilicat oder Eisenphosphat wieder ausgeschieden wird. Die Lösung erfolgt beim ununterbrochenen Umrühren rasch unter Erwärmung auf 80 bis 90°. Sobald die Gasentwicklung nachläfst, wird sofort mittelst Filterpressen filtrirt und der Rückstand mit heifsem Wasser ausgewaschen. Die Lösung des Phosphoritpulvers wird durch Einleiten von Dampf unterstützt. Es wird nun erforderlichen Falls soviel Eisenlösung zugesetzt, dafs sämmtliche Phosphorsäure als normales Eisenphosphat ausgefällt werden kann; nun wird Kalkmilch zugefügt und atmosphärische Luft durch die Flüssigkeit geblasen, bis die Phosphorsäure als Eisenoxydphosphat ausgefällt ist, welches dann abfiltrirt und ausgewaschen wird. Das Filtrat wird weiter unter Eintreiben fein vertheilter atmosphärischer Luft und gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf bis zur vollständigen Ausfällung alles gelösten Eisens als Eisenoxyd, beziehungsweise bis zur neutralen Reaction mit Kalkmilch versetzt, worauf jenes durch Filtration und Auswaschen abgeschieden wird. Mit diesem erhaltenen dritten Filtrat wird dieselbe Behandlung wie beim zweiten, bis zur vollständigen Ausscheidung braunschwarzen flockigen Manganhyperoxydkalks, beziehungsweise allen gelösten Mangans bei schwach alkalischer Reaction fortgesetzt, dieses abermals filtrirt und ausgewaschen. Das so erhaltene Eisenphosphat mufs nun mit einer Lösung von Alkalisulfiden unter 5 bis 6 Atmosphären

Dampfdruck und kräftigem Rühren behandelt, so dafs Schwefeleisen und Alkaliphosphate gebildet werden. Die Lösung wird abfiltrirt und durch Abdampfen das phosphors. Alkali gewonnen. Das nach dem Ausfällen des Eisens und Mangans erzielte, vorwiegend Chlorcalcium enthaltende Filtrat ist durch Abdampfen zu concentriren, bis sich Calciumsilicat ausscheidet, dann heifs mit schwefels. Magnesium zu zersetzen. Die von dem ausgeschiedenen Calciumsilicat und Gyps getrennte Chlormagnesiumlösung wird eingedampft und der Rückstand durch Rösten in Magnesia übergeführt.

Auf einen Artikel (1) über *Ammoniaksoda*, welcher nur technische Details enthält, sei hier verwiesen.

Um nach Carey, Gaskell und Hurter und auch nach H. W. Deacon und H. Gaskell (2) *Sodalösungen* von Natriumferrocyanid zu reinigen, werden dieselben bis auf 195° erhitzt. Es scheidet sich dabei Eisensulfid und Eisenoxyd ab.

G. Lunge (3) berichtete über neuere Fortschritte in der *Sodaïndustrie* und besprach besonders die darauf bezüglichen Verhältnisse in England.

K. W. Jurisch (4) berichtete über ein von Parnell angegebene Verfahren der *Entschweflung von Sodalaugen* mittelst Zink und gab dem Zinkoxyd vor dem metallischen Zink den Vorzug. Nach G. Lunge (5) ist das angegebene Reinigungsverfahren am Platze für die Fabrikation von höchstgrädiger, 76 procentiger caustischer Soda.

G. Lunge und H. Schäppi (6) haben die *Untersuchungsmethoden für Sodafabriken* revidirt. — Bezüglich der Untersuchung von *Brennstoffen* wird ein Verfahren von J. Löwe empfohlen, nach welchem man zur Abhaltung der Feuergase den Platintiegel in ein passendes rundes Loch eines thönernen Tiegeldeckels u. dgl. steckt, welchen man über einem

(1) Dingl. pol. J. **243**, 61. — (2) Ber. 1882, 3101 (Patent). — (3) Dingl. pol. J. **246**, 334, 383, 416, 520. — (4) Dingl. pol. J. **244**, 71. — (5) Dingl. pol. J. **246**, 417. — (6) Dingl. pol. J. **243**, 418, 487.

Bunsen'schen Brenner schief aufstellt, so dafs die Verbrennungsgase unten abströmen, während oben die Luft in den Tiegel dringt und die Kohle verascht. Den Thondeckel ersetzte Lunge durch ein Stück Asbestpappe, in welche ein Loch eingeschnitten war. — Zur Untersuchung der *Rauchgase* genügt die Bestimmung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff. — Als *Anemometer* wird der Zugmesser von Fletscher empfohlen. — Zu den besten *Pyrometern* werden gezählt das Thalpotasimeter von Schäffer und Budenberg und das Graphitpyrometer von Steinle und Hartung. — Zur Bestimmung von *Stickoxyd* in den Kammeraustrittgasen wird directe Absorption mit Chamäleonlösung, Zusatz von Eisenvitriollösung und Austitriren mit Chamäleon empfohlen. Zur Ausführung dieser Operation wird ein Apparat beschrieben, der auf dem Princip der Pettenkofer'schen Röhre beruht. — Zur Analyse von Salpeter dient das von Lunge construirte *Nitrometer*. — Zur Prüfung der *Salzsäure* auf Gehalt an Schwefelsäure wird die Säure mit Chlorbaryum gefällt. Die freie Säure ist mit reiner Natronlauge oder Soda abzustumpfen. — Eisen wird aus der *Salpetersäure* mit Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen. — Als *Indicator* in der Alkalimetrie dient am besten *Methylorange* (Orange III, *Dimethylanilin-azo-benzolsulfosäure*). — Für die Bestimmung von *Aetzalkalien neben kohlensauren Alkalien* und von Aetzkalk eignet sich in gewissen Fällen das von Degener empfohlene *Phenacetolin*. — Zur Bestimmung von *doppelt-kohlensauren* neben *einfach-kohlensauren Alkalien* wird folgende Methode empfohlen. Man setzt zu einer Lösung, welche doppelt-kohlensaure Salze enthält, eine genügende, aber bekannte Menge Ammoniak, wodurch alles Dicarbonat in Monocarbonat übergeht und ein gewisser Ueberschufs von freiem Ammoniak zurückbleibt. Nach dem Zusatz eines Ueberschusses von Chlorbaryum wird sodann das freie Ammoniak durch Titriren bestimmt. — Der Gesammt*schwefel* in *Soda*rohlaugen wird durch Oxydation und Bestimmen der Schwefelsäure festgestellt. — Der Gehalt an *Ferrocyankalium* wird in Soda- und *Potasche*-Rohlaugen am besten nach der

Methode von Hurter (1) festgestellt, indem man das Ferrocyansalz zunächst mit Chlorkalklösung (5 bis 10 g im Liter) in Ferridcyanalkali überführt (Prüfung mit Eisenchlorid). Die Menge der verbrauchten Chlorkalklösung ist gleichgültig. Man läſst nun eine Lösung von 12,47 g Kupfervitriol im Liter aus einer Bürette einflieſsen, bis ein Tropfen des Gemisches mit einem Tropfen reiner Eisenvitriollösung weder blau, noch grau, sondern roth wird. — In der *Braunsteinanalyse* werden die Methoden von Fresenius und Will benutzt.

Nach G. Borsche und J. Brünjes (2) erhält man bei der Verarbeitung des *Kainits* als erste Krystallisation Salze, welche aus 70 bis 80 Proc. Kaliummagnesiumsulfat und 20 bis 30 Proc. Chlornatrium bestehen. Dieses Salzgemenge, das sich durch Umkrystallisiren nicht trennen läſst, wird mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge bei 30 bis 50° behandelt, wobei sich alles Chlornatrium mit einer äquivalenten Menge Magnesiumsulfat des Schönits in schwefels. Natrium und Chlormagnesium umsetzt. Diese Salze gehen in Lösung, und ein an Kaliumsulfat reicheres Kaliummagnesiumsulfat bleibt zurück.

Ein Aufsatz (3), welcher über die Verarbeitung der *Staſsfurter Kalisalze* (4) handelt, enthält nichts wesentlich Neues.

F. Wibel (5) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur *Verarbeitung der Staſsfurter Kalisalze* mittelst Amylalkohol. Dieses Extractionsverfahren beruht auf der auſserordentlichen Löslichkeit des Magnesiumchlorids und Calciumchlorids in Amylalkohol, worin Kochsalz, Chlorkalium, schwefels. Magnesia u. s. w. so gut wie unlöslich sind, sowie darauf, daſs der Amylalkohollösung die Salze durch einfaches Ausschütteln wieder entzogen werden können.

Nach einer Notiz (6) in Dingler's polytechnischem Journal verarbeitet die Zuckerfabrik zu Havrincourt *Osmosewasser* theils

(1) JB. f. 1881, 1267. — (2) Dingl. pol. J. **245**, 46. — (3) Dingl. pol. J. **243**, 47. — (4) JB. f. 1870, 1116; f. 1880, 1298; f. 1881, 1266. — (5) Ber. 1882, 1467 (Patent). — (6) Dingl. pol. J. **245**, 192 (Auszug).

auf Düngesalze, theils auf Salpeter und Chlorkalium. Die Verdampfungsrückstände des Osmosewassers enthalten angenähert :

Salpeters. Kalium . .	46,0
Chlorkalium . . .	33,3
Schwefels. Kalium . .	4,0
Zucker	5,6
Wasser	5,6
Unlösliches . . .	0,8
Organische Stoffe . .	5,0
	100,0.

R. Romanis (1) theilte Analysen von roher *Potasche aus Bambus* mit :

	K_2O	Na_2O	KCl	SiO_2	CO_2	SO_3	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	P_2O_5	H_2O	Summe
I.	32,54	0,98	18,72	16,95	8,07	2,71	1,10	—	19,43	100,50
II.	43,12	2,51	8,65	12,89	11,96	6,05	Al_2O_3 1,90	4,18	8,74	100,00.

R. R. Tatlock (2) giebt zur Werthbestimmung des *rohen Salpeters*, wie sie nach der sogenannten „Refractionsmethode" bei einigen Praktikern üblich ist, folgendes Beispiel :

	Zusammensetzung in Proc.	„Refraction" in Proc.
Kaliumnitrat	76,33	78,91
Kaliumsulfat	0,96	0,96
Kaliumchlorid	11,96	—
Natriumchlorid	6,65	16,03
Calciumsulfat	0,26	0,26
Chlormagnesium	0,27	0,27
Unlöslich	0,27	0,27
Wasser	3,30	3,30
	100,00	100,00
„Refraction"	23,67 (wirkliche)	21,09 (scheinbare).

(1) Chem. News 45, 158; 46, 51. — (2) Chem. News 45, 53.

Nach der „Refractionsmethode“ wird nämlich nicht das Chlorkalium für sich als solches, sondern als Chlornatrium in Rechnung gezogen, so dafs die „Refraction“ (Gesammtstoffe minus Kaliumnitrat), wie vorliegendes Beispiel beweist, um über $2^1/_2$ Proc. zu niedrig ausfallen kann.

Nach E. J. Maumené (1) entweichen beim Erhitzen von schwefels. Baryt mit Eisenoxyd auf 1000 bis 1200° schweflige Säure und Sauerstoff und es bleibt eine Verbindung $Fe_2O_3 . BaO$ zurück, welcher durch Wasser das *Baryumoxyd* nicht entzogen werden kann. Sie wird daher bei Rothgluth mit Wasserstoff reducirt, worauf das Baryumoxyd von dem metallischen Eisen getrennt werden kann. Wird das reducirte Gemisch von Eisen und Baryumoxyd mit Schwefelbaryum behandelt, so erhält man Baryumoxyd und Schwefeleisen: $Fe_2 + BaO + 2 BaS + 2 H_2O = 3 BaO + 2 FeS + 2 H_2$.

G. Lunge (2) theilte einige technisch-chemische Notizen mit. Entgegen einem französischen Patente von Pongowski wird *Natriumsulfat* durch *kohlens. Kalk* in Gegenwart von Kohlensäure nicht in kohlens. Natron übergeführt. — Die Zersetzung des *Schwefelcalciums* beim Kochen mit *Chlorcalcium* gelingt erst nach längerer Zeit. — Bei dem Erhitzen von *Chlorcalcium* mit mehr als einem Aequivalent Kieselsäure bei Gegenwart von überhitztem Wasserdampf wurden circa 63 Proc. der aus dem Chlorcalcium der Theorie nach zu entwickelnden *Salzsäure* erhalten. Feldspath gab unter denselben Bedingungen 66 Proc., Wasserdampf allein bei mäfsiger Rothgluth 54 Proc., bei heller Rothgluth 60 Proc.

Th. Bolas (3) veröffentlichte einen Artikel über die technische Verwendung von *Calciumverbindungen*.

A. Lanquetin (4) erhielt ein Patent auf die Fabrikation von *Magnesia* und *Zinksalzen*. In demselben wird die bekannte Zersetzung zwischen Magnesiumcarbonat (Magnesit, Dolomit) und

(1) Dingl. pol. J. **244**, 254; D. R. P. (Kl. 75) Nr. 17385 vom 21. Juni 1881. — (2) Dingl. pol. J. **243**, 157. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 344. — (4) Ber. 1882, 2638 (Patent).

Chlorcalcium (1) beschrieben und als neu beansprucht. Ferner sollen bei Ersatz des Chlorcalciums durch Calciumsulfat oder Calciumphosphat die entsprechenden Magnesiumsalze erhalten und der Dolomit soll durch Zinkoxyd oder Zinkcarbonat ersetzt werden können. Der Dolomit soll so gebrannt werden, daſs nur das Magnesiumcarbonat seine Kohlensäure verliert und dann wieder mit Kohlensäure behandelt werden, oder die gesammte Kohlensäure des Dolomits wird ausgetrieben, das Material durch Löschen mit Wasser zertheilt und während der Reaction mit Chlorcalcium von Neuem Kohlensäure eingeleitet. Wird Chlormagnesium und kohlens. Kalk unter Druck auf 150 bis 200° erhitzt, so findet nach dem Erfinder die umgekehrte Reaction statt und man soll auf diese Weise reine Kohlensäure und ferner gebrannte Magnesia erhalten. In einem anderen Patent desselben Erfinders wird die Bildung von *Soda* (2) durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Kochsalzlösung und Dolomit (an Stelle von Magnesia) angegeben. Es soll soviel gebrannter Dolomit angewendet werden, daſs das Magnesiumcarbonat überschüssig vorhanden ist. Aus dem Gemisch von Natriumdicarbonat und kohlens. Kalk wird nach der Calcination die Soda ausgewaschen. Die Chlormagnesiumlösung enthält bei Anwendung eines Ueberschusses von Dolomit kein Chlorcalcium; anstatt Dolomit soll auch Zinkspath angewendet werden können. — Ueber ein Patent von Th. Twynam (3) auf die Fabrikation von *Magnesia* mittelst Manganlauge ist bereits früher (4) referirt worden. — Nach Demselben (5) ist *Magnesia* ferner dadurch zu bereiten, daſs Dolomit mit rohem Holzessig digerirt wird, wobei nur der Kalk in Lösung gehen soll. Die Calciumacetatlösung wird mit Magnesiumsulfat gefällt. Aus der Magnesiumacetatlösung ist durch Kalk oder Dolomit Magnesia zu fällen und wieder essigs. Kalk herzustellen. Das Magnesiumsulfat soll durch Digestion von Dolomit mit Calcium-

(1) Vgl. JB. f. 1881, 1262. — (2) Vgl. Engel, JB. f. 1881, 1265. — (3) Ber. 1882, 2639 (Patent). — (4) JB. f. 1881, 1262. — (5) Ber. 1882, 2639.

sulfat erhalten werden. Auch Eisenchloridlösung könne mit Dolomit gefällt und durch darauf folgende Digestion der Lösung mit Dolomit Magnesia gewonnen werden. In der *Kaliumchloratfabrikation* soll der Kalk ebenfalls durch Dolomit ersetzt werden. Nachdem das Product der Einwirkung von Chlor auf Dolomit durch Chlorkalium zersetzt ist, wird die Mutterlauge vom Chlorat eingedampft, bis Chlorkalium-Chlormagnesium auskrystallisirt. Auf diese Weise wird der Verlust an Chlorkalium verringert, da das Doppelchlorid an Stelle von Chlorkalium gebraucht werden kann. Aus den schliefslich bleibenden Mutterlaugen wird die Magnesia durch Kalk gefällt.

Ramdohr, Blumenthal und Co. (1) erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Gewinnung von *Magnesia* und *Salzsäure* aus Chlormagnesium. Die Lösungen von Chlormagnesium werden, nachdem dieselben auf bekannte Weise von fremden Salzen gereinigt sind, auf circa 40 bis 45° B. eingedampft, so dafs die Lösung im Wesentlichen $MgCl_2 . 6 H_2O$ enthält. Dieses so erhaltene Chlormagnesium wird unter Zusatz von 4 bis 10 Proc. gemahlenem Magnesit oder künstlich dargestellter kohlensaurer Magnesia unter Ueberleitung von atmosphärischer Luft oder freiem Sauerstoff in Flammöfen mit überschlagender Flamme, oder in Muffelöfen, oder auch in Oefen mit Unterfeuer längere Zeit zur Rothgluth erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhört. Die bei dem Procefs entweichende Salzsäure wird condensirt. Es bleibt ein mehr oder weniger chlorhaltiges Magnesiumoxychlorid zurück, welches mit Wasser unter Druck gekocht oder durch gespannte Wasserdämpfe erhitzt wird und sich dabei in Magnesia und Chlormagnesium zerlegt. Jene wird durch Filtriren oder Centrifugiren von der Lauge getrennt. Der Magnesit kann bei diesem Verfahren durch das Carbonat einer anderen alkalischen Erde ersetzt werden.

Nach P. Guyot (2) hat der *Alaunstein* von Talfa folgende Zusammensetzung :

(1) Ber. 1882, 2639 (Patent). — (2) Compt. rend. **95**, 693, 1001.

Al_2O_3	SO_3	K_2O	H_2O	Fe	SiO_2	Summe
27,60	29,74	7,55	11,20	1,20	22,71	100,00.

Um ihn auf Alaun zu verarbeiten, wird er gepulvert, mit Kohle gemischt und circa 3 Stunden auf 800° erhitzt.

Nach C. Fahlberg (1) gelingt es, aus dem Bauxit mit Hülfe von Bleisuperoxyd ein *eisenfreies Aluminiumsulfat* darzustellen. 1) *Darstellung des Bleisuperoxyds.* Man zerreibt 200 Thle. Bleioxyd und 100 Thle. Kochsalz in feuchtem Zustande in einem Mörser, bis das Gemenge die weiſse Farbe des Bleioxychlorids angenommen hat und erhitzt darauf das Product mit einer klaren Lösung von Chlorkalk, bis die Farbe rein braun geworden ist. Das so entstandene Bleisuperoxyd wird ausgewaschen und in feuchtem Zustande aufbewahrt. 2) *Behandlung des Aluminiumsulfats mit Bleisuperoxyd.* Um eisenfreies Aluminiumsulfat aus Schwefelsäure und Bauxit oder einem anderen Thonerdemineral darzustellen, ist es nöthig, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zu arbeiten, da das Eisen aus sauren Lösungen durch Bleisuperoxyd nur unvollständig abgeschieden wird. Für 1 Thl. des in Lösung befindlichen Eisens sind 20 Thle. trockenen Bleisuperoxyds erforderlich. Letzteres wird in Teigform unter fortwährendem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur der Salzlösung zugesetzt. Eine Temperaturerhöhung muſs vermieden werden, weil sonst die Bildung von basischem Eisenaluminiumsulfat begünstigt wird und ein Theil des Eisens in Lösung bleibt. Wenn das Aluminiumsulfat mehr als 10 Proc. Eisen enthält, dürfen die Lösungen nicht zu concentrirt sein, da sonst das Fortschaffen des Eisens erschwert wird. Wenn die Lösungen aber weniger als 10 Proc. Eisen enthalten, so werden sie rasch und leicht von diesem Metall durch Bleisuperoxyd befreit, selbst bei einer Concentration von 25° B. Das Bleisuperoxyd soll bei dieser Reaction zugleich als Säure und als Metalloxyd wirken und sich einfach mit Eisen verbinden, ohne sich zu zersetzen. Wenigstens wird das Bleisuperoxyd bei der Regeneration mit den ursprünglichen Eigen-

(1) Bull. soc. chim. [2] 38, 154.

schaften wieder gewonnen. Bei der praktischen Ausführung dieses Verfahrens mufs man dafür sorgen, dafs alles Eisen in der Lösung als Oxyd vorhanden ist, denn die Eisenoxydulsalze werden zunächst durch das Bleisuperoxyd oxydirt, was mit Verlusten von letzterem verbunden ist. Die Ueberführung der Oxydulsalze des Eisens in Oxydsalze kann mit Natriumnitrat oder Chlorkalk geschehen. Für die Analyse ist dieses jedoch gleichgültig, da beide Eisensalze durch Bleisuperoxyd gefällt werden. 3) *Regenerirung des Bleisuperoxyds.* Die beim Abfiltriren mittelst einer Filterpresse erhaltenen festen Rückstände werden in Wasser vertheilt und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt. Dabei bleibt das Bleisuperoxyd ungelöst zurück.

J. Webster (1) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur Herstellung von *Thonerde*, das besonders geeignet für Aluminiumfabrikation ist. Hiernach wird ein Gemisch von Alaun mit $^1/_8$ Thl. Gaspech in einem Sodaofen auf etwa 250° erhitzt, bis alles Krystallwasser entwichen ist. Nach dem Erkalten und Zerkleinern wird die Masse mit einem Gemisch von 1 Raumtheil Salzsäure und 5 Thln. Wasser behandelt sowie danach zu Haufen aufgeworfen. Wenn sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, werden 5 Proc. Kohle zugemischt und wird die Masse dann mit Wasser zu einem dicken Brei zermahlen, aus welchem Stücke geformt, die durch allmähliches Erhitzen bis auf 150° getrocknet werden. Die Stücke kommen dann in einer verticalen Retorte zur Erhitzung, in welche ein Strom von 2 Vol. Dampf und 1 Vol. Luft injicirt wird. Dadurch soll ein Destillat mit Schwefel, Eisenoxydsulfat und Salzsäure erhalten werden. Die calcinirte Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung auf Kaliumsulfat eingedampft und Thonerde bleibt zurück.

Auf eine Controverse (2) zwischen Lauber und Haufsmann einerseits und Tscherniac andererseits über die Frage, ob es vortheilhafter sei, *Rhodanaluminium* aus Rhodancalcium

(1) Ber. 1882, 1468 (Patent). — (2) Dingl. pol. J. **245**, 306; **246**, 533.

(L. u. H.) oder aus Rhodanbaryum (T.) darzustellen, sei verwiesen.

Nach L. Löwig (1) bildet sich beim Einfliefsen einer Lösung von Alkalialuminat in eine Lösung von Alkalidicarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure *kohlensaures Alkalialuminat.* Das bei 90° getrocknete *kohlensaure Kaliumaluminat* hat die Formel $K_2O . Al_2O_3 . 2CO_2 . 5H_2O$ und bildet weifse, in Wasser unlösliche Massen, welche in verdünnten Säuren löslich sind. Man erhält die analoge Verbindung auch, wenn in eine Natriumdicarbonatlösung eine gemischte Lösung von *Natriumaluminat* und Chlorkalium unter Kohlensäurezutritt einfliefst. Auch ohne Kohlensäure erhält man die neuen Verbindungen, wenn man in eine Auflösung von Alkalidicarbonat eine Lösung von Alkalialuminat bis zur völligen Zersetzung einfliefsen läfst. Der Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung wie der auf die vorige Weise erhaltene, bildet aber nach dem Trocknen bei 70 bis 80° eine hornartige harte Masse, welche, in Wasser gebracht, in kleine Stücke zerspringt und nur schwierig auszuwaschen ist. Die kohlensauren Alkalialuminate sollen namentlich zur Herstellung von eisenfreier Thonerde verwendet werden.

H. Debray (2) veröffentlichte einen Artikel über die Darstellung von *Aluminiumsulfat.*

Kosmann (3) hat sich zur Gewinnung von *Bleiweifs* aus den silber- und bleihaltigen Rückständen, welche nach dem Verfahren von Schnabel (4) bei der Extraction des Zinkstaubs in den Bleigefäfsen bleiben, folgende Methode patentiren lassen. Die ausgewaschenen Rückstände werden getrocknet und zur Zerstörung des etwa gebildeten Carbonats geglüht. Sie werden sodann mit einer Lösung von Bleiacetat warm digerirt, bis alles Bleioxyd aufgelöst ist. Aus dieser Lösung von basischem Bleiacetat wird das Blei als Carbonat durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

(1) Ber. 1882, 2641; Dingl. pol. J. 246, 395. — (2) Monit. scientif. [3] 12, 75. — (3) Ber. 1882, 91 (Patent). — (4) JB. f. 1878, 1111.

Nach V. Alder (1) gelingt die Ueberführung der Alkalien
d alkalischen Erden in *Cyanverbindungen* (2) leicht, wenn
n die Gemische derselben mit Kohle, bei Sulfaten und Sul-
n erforderlichenfalls auch mit Kalk, in Stickstoff glüht,
chem Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxyd beigemengt ist.
Reaction wird begünstigt durch Zusatz von Eisen, Mangan,
el oder einem anderen Metall, welches den Kohlenstoff zu
n und zu übertragen vermag, resp. den Schwefel bindet.
Verwendung eines löslichen Salzes wird aus diesem mit
ser und feinem Holzkohlenpulver, Graphit, Coakspulver
r Sägemehl eine syrupartige Flüssigkeit hergestellt, in
che erbsen- bis faustgroſse Stücke von Holz, Kohle u. dgl.
etragen werden, so daſs die flüssige Masse einen Ueber-
auf den Stücken bildet. Unlösliche Verbindungen werden
Potasche, Soda, Borax oder mit Theer u. dgl. gemischt,
den Cyan bildenden Gasen eine groſse Oeffnung zu bieten.
U. Günzburg und J. Tscherniac (3) beschreiben in
m Patent ein Verfahren und Apparate zur synthetischen
stellung von *Schwefelcyan*- und *Ferrocyanverbindungen.*
er den Verlauf der dabei stattfindenden Reactionen ist be-
s schon früher (4) berichtet worden.

Nach R. Rother (5) liefert reinster Alkohol nur $^1/_8$ des
wendeten Jods an *Jodoform,* acetonhaltiger Holzgeist bis zu
der theoretischen Ausbeute, da Alkohol auſser der allein
oformbildenden Methylgruppe noch einen auf Kosten des
s sich zu Ameisensäure oxydirenden Rest enthält. Aceton
raucht für die gleiche Reaction entsprechend weniger Jod.
et man dagegen langsam Chlor durch die Flüssigkeit oder
t man allmählich eine Lösung von 2 Thln. Brom und 1 Thl.
kalium in 16 Thln. Wasser hinzu, so wird fast alles Jod
Jodoform übergeführt. In entsprechender Weise kann auch
rchlorigs. Natrium verwendet werden.

(1) Ber. 1882, 1776 (Patent); Dingl. pol. J. **246**, 48. — (2) JB. f. 81, 1260; daselbst Adler fälschlich für Alder. — (3) Dingl. pol. J. **245**, 1. — (4) JB. f. 1878, 1123. — (5) Dingl. pol. J. **246**, 300 (Ausz.).

Explosive Körper; Zündmassen.

E. Turpin (1) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur Herstellung von *Untersalpetersäure* und deren *Verwendung zu Spreng- und Leuchtstoffen.* Das aus Bleinitrat entwickelte Gas wird zunächst durch Schwefelsäure geleitet und dann in Condensatoren aus emaillirtem Gufseisen, die sich in einem Kühlapparat befinden, verdichtet. Ein Gemisch von gleichen Theilen Untersalpetersäure und Schwefelkohlenstoff bildet einen kräftigen Explosivstoff *(Panklastit),* der durch Knallquecksilber oder Schiefspulver zur Explosion gebracht wird. Beim Erwärmen auf 200° explodirt er noch nicht. An freier Luft brennt die Mischung mit glänzendem Licht *(Selenophanit).* Die Leuchtkraft wird durch Phosphor erhöht *(Heliophanit).*

H. Schwarz und Pojatzki und Co. (2) liefsen sich ein Verfahren zur Herstellung von *Zündhölzern mittelst Rhodanverbindungen* patentiren. Anstatt des Phosphors wird Rhodanblei im Gemenge mit gefälltem Schwefelantimon angewendet. Dies Gemisch wird mit einem Sauerstoffträger, wie Kaliumchlorat, mit indifferenten Färb- und Reibungsmitteln, wie Glas-, Quarz- und Bimssteinpulver, Ultramarin u. s. w. und mit Klebmitteln in feuchtem Zustande vereinigt und als Zündmasse für geschwefelte Zündhölzer, paraffinirte Zündhölzer, Wachskerzen u. s. w. angewendet.

Dean (3) erhielt ein Patent auf die Darstellung von explosiven festen Körpern von der Art des Nitroglycerins. Er beschreibt von diesen das *Nitrodextrin.*

Aus einem Artikel (4) über *neuere Sprengstoffe* möge hier Folgendes angeführt sein. Hellhoff (5) stellte *Sprengstoffe aus Kohlen, Torf, Pech oder Paraffin* (? *G. S.*) und starker Salpetersäure oder Nitraten und Schwefelsäure dar. Kohlen werden als staubfeines Pulver zunächst mit Salpetersäure von 1,4 bis 1,48

(1) Ber. 1882, 2946 (Patent). — (2) Ber. 1882, 1779 (Patent). — (3) Monit. scientif. [3] 12, 544. — (4) Dingl. pol. J. 246, 184. — (5) D. R. P. Nr. 17822.

spec. Gewicht behandelt, das so erhaltene Nitroproduct wird mit Wasser gewaschen und dann mit concentrirter Salpetersäure nitrirt. Das so gewonnene Nitroproduct ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und concentrirter Salpetersäure und verbrennt unter Entwicklung von aromatischem Geruch. — Zur Herstellung von *gallertartigem Nitroglycerin* wird nach J. M. Lewin (1) Baumwolle mit 5 Thln. Dextrin und etwas essigsaurem Ammonium in einem Kessel unter einem Druck von 6 Atmosphären gekocht. Die erhaltene Gallerte in Nitroglycerin gelöst, bildet mit demselben eine Masse, welche kein Nitroglycerin entweichen läfst. Zur Herstellung des Sprengstoffs *Forcit* werden 76 Thle. dieses gallertartigen Nitroglycerins mit 15 Thln. Salpeter und 9 Thln. Sägemehl gemischt. — S. H. Hinde (2) empfahl als *Explosivstoff* ein Gemisch von 64 Thln. Nitroglycerin, 12 Thln. salpeters. Ammoniak, 0,25 Thln. Walrath, 0,25 Thln. Kreide, 23 Thln. Kohle und 0,5 Thln. Natriumdicarbonat. — Zur Herstellung von *Explosivstoffen* werden nach W. F. Reid (3) 100 Raumtheile der in gewöhnlicher Weise gekörnten, festen, explosiven Nitroverbindungen, namentlich Nitrocellulose, mit 50 bis 80 Raumtheilen Aethyl- oder Methylalkohol befeuchtet, getrocknet und dann durch Siebe getrieben. — B. G. Benedict (4) will zur Herstellung von *Sprengstoffen* namentlich amorphen Phosphor verwenden. Zu diesem Zweck werden 2 Thle. amorpher Phosphor mit Wasser verrieben, dann 8 Thle. Mennige und 2 Thle. chlors. Kalium hinzugemischt. Das Gemenge soll statt Knallquecksilber zur Anfertigung von Zündhütchen, Zündpillen u. dgl. verwendet werden. — Als *Sicherheitssprengstoff* empfiehlt M. Köppel (5) folgende Gemenge für Sprengungen von hartem Gestein (I) und für weichere Gesteine, Kohlen u. s. w. (II.) :

(1) D. R. P. Nr. 15073. — (2) Engl. Patent Nr. 2302 (1881). — (3) D. R. P. Nr. 18950. — (4) Oesterreichisches Patent vom 6. November 1881. — (5) Oesterreichisches Patent vom 9. Februar 1881.

	I.	II.
Kalisalpeter	35,00	42,00
Natronsalpeter . . .	19,00	22,00
Raffinirter Schwefel . .	11,00	12,50
Sägemehl	9,50	10,00
Chlors. Kalium . . .	9,50	—
Holzkohle	6,00	7,00
Schwefels. Natrium . . .	4,25	5,00
Blutlaugensalz . . .	2,25	—
Raffinirter Zucker . . .	2,25	—
Pikrinsäure	1,25	1,50.

H. Debus (1) veröffentlichte eine ausführliche Arbeit über die *chemische Theorie des Schiefspulvers.* Die Hauptresultate derselben sind folgende. Die mittlere Zusammensetzung der *Pulver von Waltham Abbey* läfst sich durch die Symbole : $16 KNO_3 + 21{,}18 C + 6{,}63 S$ darstellen und ein so zusammengesetztes Pulver verbrennt im Noble-Abel'schen Apparat (hermetisch verschlossener stählerner Cylinder) nach der Gleichung: $16 KNO_3 + 21 C + 5 S = 5 K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2 K_2S_2 + 13 CO_2 + 3 CO + 8 N_2$ [1]. Der Rest des Schwefels 1,63 At. verbindet sich theilweise mit dem Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparats. Die üblichen *Jagd-* und *Militärpulver* enthalten auf 16 Mol. Salpeter 13 bis 22 At. Kohlenstoff und 6 bis 8,4 At. Schwefel. Ein aus Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetzes Pulver liefert nach vollendeter Verwandlung kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Zweifach-Schwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff als Verbrennungsproducte. Eine Erhöhung des Drucks während der Verbrennung scheint, caeteris paribus, die Menge des Kohlenoxyds zu verringern und damit, nach Gleichung 6, die Menge des kohlensauren Kali's, Zweifach-Schwefelkaliums und der Kohlensäure zu vergröfsern, die aber des schwefelsauren Kali's zu vermindern. Diese Schwankungen in den Verbrennungsproducten sind jedoch unbedeutend. Einer Abnahme von 0,5 Mol. CO entspricht eine solche von 0,143 des schwefel-

(1) Ann. Chem. **212**, 257; **213**, 15.

sauren und eine Zunahme von 0,071 Mol. des kohlensauren Kali's, sowie eine Vermehrung des K_2S_2 um 0,071 und der Kohlensäure um 0,428 Mol. Diese Schwankungen werden wahrscheinlich nicht durch erhöhten Druck, sondern durch die damit verbundene langsamere Abkühlung veranlafst. Die Pulververbrennung besteht aus zwei verschiedenen, nacheinander stattfindenden Processen: a) einem Oxydationsprocefs, während dessen schwefelsaures Kali, kohlensaures Kali, Kohlensäure und Stickstoff, vielleicht auch ein Theil des Kohlenoxyds, aber kein Schwefelkalium gebildet werden; b) einem Reductionsprocefs, während dessen frei gebliebener Kohlenstoff reducirend auf das im ersten Stadium der Verbrennung gebildete schwefelsaure Kalium und freier Schwefel zersetzend auf das kohlensaure Kali einwirkt. Das Zweifach-Schwefelkalium wird während dieses zweiten Actes der Verbrennung gebildet. Das erste Stadium der Verbrennung, die eigentliche Explosion des Pulvers, findet selbst bei Schiefspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung nach der Gleichung: $10KNO_3 + 8C + 3S = 2K_2CO_3 + 3K_2SO_4 + 6CO_2 + 5N_2$ [2] statt; da es jedoch wahrscheinlich ist, dafs sich zugleich Kohlenoxyd bildet, so wird man wohl richtiger den Vorgang durch die Gleichung: $16KNO_3 + 13C + 5S = 3K_2CO_3 + 5K_2SO_4 + 9CO_2 + CO + 8N_2$ [3] darstellen. Die Pulverbestandtheile und die Verbrennungsproducte stehen nach Gleichung [3] nahe in denselben Verhältnissen wie nach Gleichung [2]. Das Verhältnifs des Sauerstoffs im kohlens. zu dem im schwefels. Kali und der Kohlensäure, wie es nach Gleichung [2] besteht, ist das einfachste Sauerstoffverhältnifs, welches durch Verbrennung einer Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel zu schwefels. und kohlens. Kali, Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden kann. In anderen Worten: die Gleichung [2] stellt somit die möglich einfachste Vertheilung des Sauerstoffs des zersetzten Salpeters auf die genannten Verbrennungsproducte dar. Da nun die molekularen Verhältnisse der Verbrennungsproducte nach Gleichung [3] denen nach Gleichung [2] sehr nahe liegen, so folgt, dafs das Sauerstoffverhältnifs der Verbrennungsproducte

nach Gleichung [3] dem möglichst einfachsten nahe entspricht. Erfolgt die Verbrennung nach Gleichung [3], also ohne Bildung von Schwefelkalium, so ist die Wärmeentwicklung die möglich gröfste, welche eine Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel unter der Bedingung hervorbringen kann, dafs die Bildungswärme von Kohlensäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali im möglichst einfachen Verhältnifs zu einander stehen. Dieses Verhältnifs der Bildungswärmen ist : $3K_2CO_3 : 5K_2SO_4 : 9CO_2 = 1 : 2{,}05 : 1{,}04$. Die erwähnten Beziehungen der Wärmeentwicklung und Sauerstoffvertheilung bedingen vielleicht die gröfsere Brennbarkeit der Mischung : $16KNO_3 + 13C + 5S$, und veranlassen so, dafs die Bestandtheile von Pulversorten sehr verschiedener Zusammensetzung im ersten Stadium im Verhältnifs dieser Mischung nach Gleichung [3] verbrennen. Die gebräuchlichen Pulversorten enthalten aber mehr Kohlenstoff und Schwefel als Gleichung [3] verlangt. Dieser Mehrbetrag an Kohlenstoff und Schwefel bleibt am Ende des ersten Actes der Verbrennung übrig. Der Kohlenstoff wirkt nun auf das schwefels. Kali nach der Gleichung : $4K_2SO_4 + 7C = 2K_2CO_3 + 2K_2S_2 + 5CO_2$ [4], der Schwefel auf das kohlens. Kali nach $4K_2CO_3 + 7S = K_2SO_4 + 3K_2S_2 + 4CO_2$ [5] und beide vereinigt bilden das zweite Stadium der Pulververbrennung. Diese Reactionen sind endothermische, Wärme wird nicht entwickelt, sondern verbraucht, sie sind nicht explosiver Natur, sondern verlaufen verhältnifsmäfsig langsam, so dafs sie in der Praxis wohl selten zum Abschlufs kommen. Die Reactionen während des zweiten Stadiums der Verbrennung setzen einen Theil des Wärmevorraths der festen Producte K_2CO_3 und K_2SO_4 in Gasdruck um, Bezeichnen x, y und z positive Zahlen und a die Zahl, welche anzeigt, wie viel Moleküle Kohlenoxyd bei vollständiger Metamorphose einer gegebenen Pulvermischung von Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel entwickelt werden, dann berechnen sich die Quantitäten der Verbrennungsproducte in Molekülen nach der Gleichung :

$$x\,KNO_3 + y\,C + z\,S = \left\{\begin{array}{l} \quad {}^1/_{28}\,[4\,x + 8\,y - 16\,z - 4\,a]K_2CO_3 \\ + {}^1/_{28}\,[20\,x - 16\,y + 4\,z + 8\,a]K_2SO_4 \\ + {}^1/_{28}\,[-10\,x + 8\,y + 12\,z - 4\,a]K_2S_2 \;[6] \\ + {}^1/_{28}\,[-4\,x + 20\,y + 16\,z - 24\,a]CO_2 \\ + a\,CO \\ + {}^1/_2\,x\,N_2. \end{array}\right.$$

Unter der Voraussetzung, dafs $x = 16$ und $a = O$, berechnet sich das Volumen des bei der Verbrennung entwickelten Gases nach der Gleichung : $V = \frac{16O + 20\,y + 16\,z}{14}$ [7] und die Wärmeeinheiten nach $W = 1000\,(1827{,}154 - 16{,}925\,y - 8{,}7887)$[8]. Mit einer Zunahme von y und z wächst die Gas- und vermindert sich die Wärmemenge und umgekehrt. Eine Mischung von $16\,KNO_3 + 8\,C + 8\,S$ entwickelt von allen möglichen Mischungen, welche 16 Mol. Salpeter enthalten und gerade auf zu K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S_2, CO_2 und N_2, oder nur zu drei oder vier von diesen Producten verbrennen können, die gröfste Wärme- und kleinste Gasmenge, sowie eine Mischung von $16\,KNO_3 + 24\,C + 16\,S$ die gröfste Gas- und die kleinste Wärmemenge. Das Product der Gas- und Wärmemengen läfst sich als Mafs für die Leistungsfähigkeit oder Arbeit bei Vergleichung verschiedener Pulversorten benutzen. Von allen Mischungen von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel, welche verbrennen können, entwickeln die, welche der Menge und Zusammensetzung nach durch $16\,KNO_3 + 8\,C + 8\,S$ gegeben wird, die kleinste und die durch $16\,KNO_3 + 24\,C + 16\,S$ dargestellte die gröfste Leistungsfähigkeit oder Arbeit, bei vollständiger Verbrennung. Es läfst sich theoretisch die Zusammensetzung einer Pulvermischung angeben, welche bestimmten Anforderungen genügen soll. Wenn man gleiche Gewichte verschiedener Pulvermischungen vergleicht, hat eine Vermehrung des Schwefels über 8 At. auf 16 Mol. Salpeter und 16 bis 24 At. Kohlenstoff entweder keine oder eine nur unerhebliche Vermehrung der Leistungsfähigkeit zur Folge. Ein Pulver mit 8 At. Schwefel kann aber nicht mehr als 22 At. Kohlenstoff enthalten; eine Mischung also, welche

16 Mol. Salpeter, 22 At. Kohlenstoff und 8 At. Schwefel e
hält, übt nahezu dieselbe Wirkung aus, wie eine aus 16 KN
+ 24 C + 16 S bestehende. Wäre also die Aufgabe gest
ein Pulver herzustellen, welches bei möglichst kleinem Kohl
stoff- und Schwefelgehalt mit nahezu der gröfsten Leistungsfäl
keit ausgerüstet ist, so würde man die Mischung : 16 KN
+ 22 C + 8 S wählen. Die *Militärpulver* der meisten
tionen enthalten 16 KNO_3 + 21,2 C + 6,6 S, Verhältnisse,
den theoretischen sehr nahe liegen. Das Schiefspulver e
hält jedoch keinen reinen Kohlenstoff, sondern neben die
noch Wasserstoff und Sauerstoff in der Holzkohle. Der Sa
stoff wird mit einem Theil des Wasserstoffs als Wasser a
geschieden, der Rest des Wasserstoffs aber giebt zur E
stehung von Ammoniak, Grubengas und Schwefelwassers
Veranlassung. Diese Nebenproducte, welche nur 1 bis 2 P
vom verbrannten Pulver betragen und mit der Explosion
keinem directen Zusammenhang stehen, dürfen mithin unberü
sichtigt bleiben. Die Sprengpulver, welche einen Ueberse
an Kohle enthalten, sollten in Folge davon langsamer verbrenn
Durch einen gröfseren Wasserstoffgehalt der Kohle, d. h. wen
starkes Brennen derselben, sucht man die Brennbarkeit zu
höhen. Der Sauerstoff der Kohle wird nicht als Wasser, s
dern in Verbindung mit Kohlenstoff als Kohlenoxyd und Koh
säure während der Verbrennung dieser Sorten ausgeschie
Ein aus der Fabrik von Curtis und Harvey stammen
Sprengpulver verbrannte im Nobel-Abel'schen Appa
nach der einfachen Gleichung : $4 KNO_3 + 7 C + 2 S = K_2$
$+ K_2S_2 + 3 CO_2 + 3 CO + 2 N_2$ mit der einfachen Sa
stoffvertheilung : $K_2CO_3 : 3 CO : 3 CO_2 = 3 : 3 : 6$.

Thonwaaren; Glas.

Ein Artikel (1) über die *Herstellung von Glas* behan
unter Anderem das *Schmelzen* des Glases mittelst Elektric

(1) Dingl. pol. J. **246**, 462.

Th. Lubisch (1) gab ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von *Hartglas* (2) an. Er taucht die rothglühenden Gegenstände in ein erwärmtes Bad, nimmt sie jedoch schon heraus, wenn sie die Rothgluth nahezu verloren haben und läfst sie in einem Kühlofen, dessen Temperatur etwas niedriger, als die des Glases ist, langsam abkühlen. Als Bad benutzt Er vorzugsweise Lösungen von Kohlehydraten (Stärkemehl, Gummi, Pflanzenschleim u. s. w.) in Wasser, da die Temperatur des siedenden Bades nur 100° zu betragen braucht. Solche Bäder sollen die Oberfläche des Glases nicht verunreinigen, wie dies bei Fetten, Oelen und bituminösen Substanzen der Fall ist. Gegen Druck, Schlag und Stofs sollen die nach diesem Verfahren behandelten Gläser ebenso widerstandsfähig sein, wie die mit Oel gehärteten, dabei aber den Vortheil besitzen, dafs sie mit dem Diamant geschnitten, auch mit Sandsteinen u. s. w. gesprengt und geschliffen werden können. Während ferner die Oelmethode nur Gegenstände von einfacher Form zu härten gestattet, lassen sich nach Lubisch's Procefs alle Glasobjecte, also z. B. auch Flaschen, Henkel- und Fufsgläser u. s. w., behandeln.

W. Seleznew (3) studirte die *Einwirkung* von *Schwefel auf Glas*. Hierbei entstehen Schwefelalkalien. Werden gepulverte Kali- oder Natron*silicate* von der Zusammensetzung 3 und 6 Thle. Kieselsäure auf 1 Thl. Alkali in zugeschmolzenen Röhren ungefähr zwei Tage lang bei etwa 500° mit 1 Aeq. Schwefel und auch mehr erhitzt, so erfolgt eine fast vollständige Zersetzung, denn beim Auslaugen des Inhalts der Röhren bleibt ein 98 bis 99 Proc. SiO_2 enthaltender Rückstand zurück. Aus echten Gläsern von der Zusammensetzung $6\,SiO_2 . CaO . Na_2O$; $6\,SiO_2 . CaO . K_2O$ und $6\,SiO_2 . PbO . K_2O$ konnten nach einer gleichen Behandlung, aber mit ihrem halben Gewichte Schwefel durch Wasser 13,5 Proc. K_2O, 15 Proc. Na_2O und 21,5 Proc. K_2O ausgelaugt werden.

(1) Chem. Centr. 1882, 687 (Ausz.). — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1092. — (3) Ber. 1882, 1191 (Ausz.).

Nach A. A. Common (1) bedarf man zur *Glasversilberung* einer 10procentigen Silbernitratlösung, einer 10procentigen Lösung von Kalihydrat und einer 5procentigen von Traubenzucker. Das Silbernitrat wird mit Ammoniak bis zur wieder eintretenden Klärung versetzt, darauf wird die Kalilösung zugesetzt und wieder Ammoniak. Schliefslich giebt man die Zuckerlösung hinzu und trägt auf das reine Glas auf.

G. Wagener (2) definirt den Begriff *Glas* in folgender Weise. Glas ist die vollständige und daher klar erstarrende Lösung irgend eines oder mehrerer feuerbeständiger Körper in einem Alkalisilicate. Soll das Glas widerstandsfähig sein, so mufs das Lösungsmittel selbst widerstandsfähig sein, d. h. ein stark saures Alkalisilicat bilden und entweder in genügender Menge vorhanden sein, um den gelösten Körper zu umhüllen und zu schützen, oder der letztere, und dies giebt das beste Glas, mufs selbst widerstandsfähig sein. Dann kann er in dem Alkalisilicate gelöst, oder auch, wie dies bei Silicaten der Fall ist, mit weniger Alkalisilicat zu einem klaren Glase verschmolzen sein. Ein gutes Gemenge ist der Satz Na_2O, CaO, $6SiO_2$, vermehrt oder vermindert um eine beliebige Menge $Na_2O . 6SiO_2$. Das von Stas, bei dessen Untersuchungen über Atomgewichte (3), angegebene widerstandsfähige Glas entspricht der Zusammensetzung $CaO . 1,7 SiO_2 + Na_2O . 6SiO_2$. Die *böhmischen Verbrennungsröhren* haben die Zusammensetzung : $CaO . SiO_2 + 0,796 (Na_2O . 8SiO_2)$ oder $CaO . 2SiO_2 + 0,796 (Na_2O . 6,7SiO_2)$. Was die *Bleigläser* anbetrifft, worin das Alkali dem Bleioxyd an Menge beträchtlich nachsteht, so genügt es, das Silicat $Na_2O . 5SiO_2$ mit einem hinreichend widerstandsfähigen Bleisilicat, z. B. $PbO . 2SiO_2$, zu verschmelzen. — *Porzellan* und Steinzeuge enthalten aufserdem noch die Silicate $Al_2O_3 . 2SiO_2$ oder $Al_2O_3 . 3SiO_2$ und freie Kieselsäure.

W. Michaelis (4) besprach den *Einflufs von Zusätzen*

(1) Ann. Phys. Beibl. 6, 517. — (2) Dingl. pol. J. 243, 66, 152; 244, 400; 246, 80, 84. — (3) JB. f. 1867, 15. — (4) Dingl. pol. J. 246, 390.

von *Trafs*, *römischer Pozzolanerde* und *Hochofenschlacke* auf die Zugfestigkeit des *Portlandcements*.

Auf einige Aufsätze (1) über *Cement* und dessen Verwendung, welche nur technisches Interesse besitzen, sei verwiesen.

Nach H. Le Chatelier (2) läfst sich unter dem Polarisationsmikroskop bei den Untersuchungen von Dünnschliffen gebrannten *Portlandcements* zunächst ein auf das polarisirte Licht nicht einwirkendes Calciumaluminat unterscheiden und zwar, wie synthetische Versuche bestätigen, das *Tricalciumaluminat* $Al_2O_3 . 3 CaO$. Ein nur schwach auf das polarisirte Licht wirkendes Calciumsilicat, ein *Kalkperidot*, Ca_2SiO_4, scheint der wesentlichste, wenn nicht der einige wirksame Bestandtheil der Cemente zu sein. Portlandcemente bestehen zuweilen fast nur aus diesem Kalkperidot. Ein stark braungefärbter, auf das polarisirte Licht wirkender, am leichtesten schmelzbarer Bestandtheil der Cemente bildet ein *Ferroaluminat* $2(AlFe)_2O_3 . 3 CaO$. Einige wenige auf das polarisirte Licht stark wirkende Krystalle scheinen Magnesiaverbindungen zu sein. Von den bei der Erhärtung des Cements unter Einflufs des Wassers gebildeten Verbindungen tritt namentlich ein hexagonale Tafeln, entsprechend denen des Kalkhydrats H_2CaO_2, bildender, vom Kalkperidot verschiedener Bestandtheil auf, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Durch Einwirkung des Wassers auf Tricalciumaluminat bilden sich ferner lange, nach allen Richtungen hin sich verfilzende Nadeln, welche namentlich in den rasch erhärtenden Cementen in grofser Menge auftreten; an trockener Luft verlieren sie Wasser und ziehen sich zusammen. Von dem Tricalciumaluminat lösen sich 0,3 g im Liter Wasser; salziges Wasser löst mehr, aber unter theilweiser Zersetzung. Das oft beobachtete Zerfallen des gebrannten Cements erklärt sich aus dem Verhalten des Kalkperidots. Wird dieser bis zum Erweichen erhitzt und langsam abgekühlt, so bildet er eine etwas durchscheinende Masse, welche bald krystallinisch wird

(1) Dingl. pol. J. **245**, 381, 456, 499. — (2) Compt. rend. **94**, 867.

und dann in ein feines Pulver zerfällt. Bei Anwendung weniger hoher Temperaturen tritt dieses Zerfallen nicht ein. — E. Landrin (1) glaubt, daſs in *Cementen* die *Calciumaluminate* $Al_2O_3 . 2 CaO$ und $Al_2O_3 . CaO$ vorkommen, welche wegen ihrer angeblichen Löslichkeit in Wasser die Widerstandsfähigkeit der Cemente in Meerwasser beeinträchtigen sollen.

Ueber den von den Gebrüdern v. Schenk in den Handel gebrachten *Tripolith* (2) liegt ein ausführlicher Bericht der Königlichen Prüfungs-Station für Baumaterialien vor (3).

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection.

A. Petermann (4) kommt in einer Abhandlung über die *Dialyse* der *Ackererde,* welche letztere mittelst Pergamentpapier ausgeführt wurde, zu folgenden Schlüssen: 1) Die Ackererde giebt an Wasser durch eine Pflanzenmembran die Nährsubstanzen ab: Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kali, Natron, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure. 2) Auch bestimmte organische Bestandtheile enthält der Ackerboden, welche durch eine Pflanzenmembran diffundiren. Diese können indeſs nicht Huminsäure oder humins. Ammonium sein, da letztere Körper nach den Untersuchungen von Simon (5) nicht diffusionsfähig sind. Daſs die Pflanzen hiernach wirklich Kohlenstoff aus dem Boden aufnehmen können, steht zwar in Widerspruch mit den Ansichten Liebig's, aber in Uebereinstimmung mit einer Arbeit von de Saussure aus dem Jahre 1858 (6).

(1) Compt. rend. **94**, 1054. — (2) JB. f. 1881, 1276. — (3) Ausfertigung der Königl. Prüfungs-Station für Baumaterialien in Berlin Journal Nr. 1323. — (4) Belg. Acad. Bull. [3] **3**, 74 bis 87. — (5) JB. f. 1875, 822. — (6) Siehe auch Stutzer, JB. f. 1876, 868.

G. Loges (1) hat, wie früher schon Warington und Peake (2), die verschiedenen, für *Bodenarten* üblichen Methoden der Bestimmung von *organischer Substanz (Humus)* in denselben auf ihre Zweckmäfsigkeit geprüft und kam in Seiner umfangreichen Abhandlung darüber zu demselben Schlufs wie Letztere kamen, dafs nämlich die Chromsäuremethode von Wolff (3) zu niedrige Resultate liefere. Er fand, dafs im Mittel aus 40 Bestimmungen nur 83,9 Proc. des Kohlenstoffs durch Chromsäure oxydirt wurde. Die Bestimmung der Humussubstanz aus dem Glühverlust ist noch viel ungenauer; sie reicht im Allgemeinen kaum zur annähernden Schätzung des Kohlenstoffgehalts aus. Für bestimmte Bodenarten indefs (*Moorböden*, sowie Gemenge von diesen und Sand) kann die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Glühverlust unbedenklich in Anwendung kommen. Speciell wurde noch nachgewiesen für die Wirkung der Chromsäure, dafs dieselbe zwar Pflanzenfaser vollständig, hingegen Wurzelreste und *Huminsäure* nur unvollständig zu oxydiren vermag.

Aus einer gröfseren Abhandlung von Dehérain und Maquenne (4) über die Reduction der *Nitrate* zu *Nitriten* (5) in der *Ackererde* (6) ist Folgendes hervorzuheben. Die Versuche wurden zunächst so angestellt, dafs 300 g einer fetten sowie einer zweiten mageren Erde mit je verschiedenen Mengen Nitraten in einer Flasche zusammenkamen, aus der ein austretendes Rohr über Quecksilber zur Auffangung der Gase mündete. Hierbei zeigte es sich, dafs nur aus der fetten, an organischen Substanzen reichen Erde sich Gase (hauptsächlich *Stickoxyd*, neben Kohlensäure und etwas Stickstoff) entwickelten und dafs diese Entbindung hauptsächlich dann, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, vor sich ging, wenn die Bodenatmosphäre von Sauerstoff völlig frei war. Um eine Uebereinstimmung mit den

(1) Landw. Vers.-Stat. **28**, 229 bis 245. — (2) JB. f. 1880, 1215. — (3) In der JB. f. 1864, 686 citirten Abhandlung. — (4) Compt. rend. **95**, 691, 732, 854. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1235 (Gayon und Dupetit). — (6) Schlösing, JB. f. 1873, 1045.

Arbeiten von Schlösing und Müntz (1) über die *Nitr* *fication* (durch Fermente) zu gewinnen, wurde constatirt 1) dafs eine auf 100 bis 120° erhitzte Ackererde die Fähi keit, Nitrate zu reduciren, verliert; 2) dafs das Gleiche g schieht durch Einwirkung von Chloroformdämpfen (bei gewöhı licher Temperatur im verschlossenen Rohr) und 3) dafs ei Erde, welche ihre reducirende Fähigkeit durch Erhitzen ve loren hat, sie wieder gewinnt, wenn man sie danach wieder m normaler Erde imprägnirt. Das die Reduction bewirkende Fe ment wurde von Ihnen in einer Nährmasse, bestehend a Gartenerde, durchtränkt mit einer 1 procentigen Zuckerlösun und etwas Salpeter (2 g auf ein Gefäfs von 250 ccm Inhalt besonders gezüchtet, wobei sich ergab, dafs dasselbe mit dem vo van Tieghem (2) beschriebenen *Bacillus amylobacter* sel wahrscheinlich identisch war. Letzterer bewirkt bei langsam Gährung (I), wie oben erwähnt, neben den anderen Producte das Auftreten von Stickoxyd, bei rascher Vergährung (II) bild sich aber hiervon nichts, sondern an Stelle desselben Wasse stoff und nur überaus wenig Stickstoff. Die Zusammensetzun des entstehenden Gasgemisches für I und II war folgende :

	I.	II.
Kohlensäure	80,5	67,3
Stickoxyd	8,2	—
Wasserstoff	—	31,5
Stickstoff	11,3	1,2
	100,0	100,0.

In der wässerigen Flüssigkeit der vergohrenen Masse fand sic aufserdem Buttersäure. — Zu vorstehender Abhandlung mach Chevreul (3) eine Bemerkung. — R. Warington (4) schrie einen rein technischen, im Wesentlichen nichts Neues bringe den Artikel über die *Salpeterbildung (Nitrification)* im Boden (5)

(1) JB. f. 1879, 216. — (2) JB. f. 1879, 1016. — (3) Compt. ren **95**, 856. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 666. — (5) Vgl. auch Waringto diesen JB. S. 1250.

Nach einer Untersuchung von A. König (1) über die Absorptionsfähigkeit humöser Medien, vor Allem *Moorböden*, geht hervor, daſs 1) aus alkalischen Lösungen das Alkali mechanisch absorbirt wird. Die Absorption fällt mit dem steigenden Aschengehalt und steigender Zersetzung des Moors. 2) Neutrale Lösungen werden nur in Folge chemischer Wechselwirkung mit den Mineralbestandtheilen des Moors absorbirt, während Wasser allein vom Boden aufgenommen wird. 3) Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure scheinen nicht, Phosphorsäure scheint nur dann absorbirt zu werden, wenn sie durch die Bestandtheile des Moors unlösliche Salze zu bilden im Stande ist.

F. Sestini und A. Funaro (2) untersuchten die Wirkung einiger sogenannten „hitzigen“ *Futterstoffe (Luzerne, Maulbeerblätter)* im Vergleich zu *Wiesenheu* sowie *Wicke* und fanden, daſs jene, und zwar hauptsächlich Maulbeerblätter, sich durch einen groſsen Gehalt an alkoholischen Extractivstoffen auszeichneten. Maulbeerblätter enthielten davon 21,00 bis 21,50 Proc., Luzerne 14,80 Proc., während die Wicke noch 10,90, Wiesenheu aber nur 5,55 bis 6,20 Proc. davon enthielten.

A. Funaro (3) veröffentlichte einige Analysen von italienischen *Futterstoffen*, bei welchen die *Proteïnstoffe* nach den Angaben von Sestini (4) durch Niederschlagen mittelst Bleizucker und Milchsäure erhalten worden waren. Die verzeichneten Aschen sind kohlensäurefrei, mit „Fett“ wird die in Aether lösliche Substanz bezeichnet und die Holzfaser ist nach einer Methode von Schulze (5) bestimmt.

(1) Ann. Phys. Beibl. 6, 849. — (2) Landw. Vers.-Stat. 28, 117. — (3) Landw. Vers.-Stat. 28, 119. — (4) Vgl. JB. 1880, 1218. — (5) In den JB. nicht übergegangen.

Wiesenheu:

	Aus den Besitzungen von S. Rossore						von Coltano		Mittel von Dietrich u. König 1874
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
Wasser	8,68	9,85	9,33	12,75	10,15	10,75	12,60	14,00	14,59
Fett	3,93	3,00	3,21	4,20	3,50	3,85	1,75	1,60	2,34
Proteïnstoffe	5,71	6,21	7,16	7,85	5,35	4,69	7,65	6,33	10,11
Holzfaser	24,20	32,25	27,12	26,00	30,90	35,90	25,60	24,40	25,52
Unbestimmte Stoffe	49,42	40,69	44,32	38,20	40,70	56,33	46,72	45,83	40,90
Asche	8,06	8,00	8,86	11,00	9,40	8,48	5,68	7,84	6,54
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
Stickstoff der Proteïnsubstanzen	0,914	0,944	1,146	1,256	0,856	0,711	1,125	1,013	
Gesammter Stickstoff	1,278	1,391	1,650	1,745	1,388	1,623	1,468	1,685	
Chlor, in Proc. der Aschen	1,00	1,21	0,85	2,63	0,998	0,840	1,123	0,532	

In der Asche dieser Heusorten, welche von Feldern stammen, welche nahe am Meer gelegen sind, ist eine gröſsere Menge Kochsalz enthalten, aus welchem Grunde die Thiere sie gern fressen. — Folgende Futterstoffe (*Luzerne*, *Grünmais* und *Maulbeerblätter*) stammten aus den Versuchsfeldern der landwirthschaftlichen Hochschule zu Pisa:

	Lucerne (Heu)	Grünmais	Maulbeerblätter	
			im Frühling 1.	im Herbst 2.
Wasser	10,67	81,71	76,00	67,70
Fett	4,91	0,61	1,65	3,23
Proteïnsubstanz	10,75	1,31	4,11	3,30
Holzfaser	31,10	4,91	15,17	19,26
Unbestimmte Stoffe	36,85	8,17		
Asche	5,72	3,29	3,07	6,51
	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoff der Proteïnsubstanzen	1,72	0,210	0,689	0,529
Stickstoff, totaler	1,87	0,422	0,971	0,760

Asche der letzteren Stoffe waren enthalten: In 100 Theilen:

	Luzerne		Maulbeerblätter		Grünmais	
		Wolff's Mittel		Wolff's Mittel		Wolff's Mittel
d . . .	6,63	—	5,531	—	4,311	—
. . . . .	38,31	48,0	40,190	25,7	5,688	8,2
. . . . .	2,79	5,8	4,926	5,4	2,952	4,7
. . . . .	28,49	25,3	9,167	} 19,6	29,001	35,6
. . . . .	4,02	1,1	2,602		15,594	3,4
·säure . .	8,04	8,5	3,716	10,2	10,951	8,1
säure . .	4,02	6,1	4,667	0,5	5,324	3,6
ıre . . .	4,72	2,0	27,312	33,5	25,041	30,0
. . . . .	6,11	1,9	3,451	0,1	3,106	5,6
	103,11		101,562		101,968	
ied zwi-Sauerstoff hlor . . .	1,37		1,555		0,699	

ens werden die Maulbeerblätter nur im Herbst als Futter-
m Allgemeinen verbraucht; im Frühjahr dienen sie zur
ung der Seidenwürmer.

Dirks (1) führte des Längeren aus, dafs eine Bestim-
·esp. der Nachweis von *Myronsäure* (resp. *Senföl*) in den
der *Cruciferen* sowie den *Oelkuchen* auf die Weise zu
sei, dafs dieselben zunächst zur Gewinnung des Senföls
asser (nach anfänglicher Digestion) destillirt werden und
ıfölhaltige Destillat direct in eine alkalische Permanganat-
übergeführt wird, durch welche letztere das Oel zu
elsäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. Zur
› am Destillationsapparat dienen ein paar Will-Varren-
'sche Stickstoffapparate, welche die Oxydationsmischung
m; aus diesen wird die Schwefelsäure nach dem Ver-
n des Ammoniaks sowie späterem Erwärmen mit Salzsäure
yumsulfat gefällt, welches letztere indefs manganhaltig
. Zur Reinigung des Sulfats mufs man dieses daher mit
r und Soda schmelzen, die Schmelze mit Salzsäure ver-

Landw. Vers.-Stat. 28, 179.

dampfen und in dem mit Wasser bewirkten Auszug
Bromwasser und essigs. Natrium das Mangan fällen. Let
(als Mn_3O_4 gewogen) ist sodann vom Gesammtgewich
Niederschlags abzuziehen. — Der Abhandlung sind einige
lysen von Oelkuchen und Samen beigegeben.

In Dingler's Journal (1) wird eine *Schlacke*, welc
einem Eisenwerk bei dem Entphosphorungsverfahren abfie
die Landwirthschaft empfohlen. Dieselbe hatte folgend
sammensetzung :

SiO_2	CO_2	S	P_2O_5	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3 +
6,20	1,72	0,56	19,88	9,74	9,50	47,60	2,68 Proc

Aufserdem enthielt sie Magnesia und Alkalien. Der g
Theil der Phosphorsäure war in Ammoniumcitrat (2) lö
also assimilirbar.

O. Korschelt (3) berichtete über einige in Japa
fundene natürliche *Cementerden*, wesentlich Tuffe, w
zwischen Sanidin, Plagioklas und etwas Augit liegen un
denen einige, die eine röthliche Farbe geben, mit Kalk
rasch erhärten. Eine solche von einem Dorfe in Saitama
hatte folgende Zusammensetzung :

	Tiefe des Bodens in cm				
	0-25	25-37	37-50	50-75	7
Hygroskopisches Wasser	12,49	13,01	14,90	18,34	1
Verlust beim Erhitzen	29,99	32,66	30,68	32,28	3
Thonerde	8,30	9,81	11,07	11,33	1
Eisenoxyd	5,95	6,20	6,79	9,24	
Kalk	0,69	0,60	0,32	0,21	
Magnesia	0,84	0,34	0,44	0,32	
Kali	0,05	0,07	0,06	0,05	
Schwefeltrioxyd	0,07	0,09	0,07	0,07	
Phosphorpentoxyd	0,07	0,07	0,05	0,07	
Kohlensäure	0,08	0,07	—	—	
Kohle	7,22	6,30	2,86	1,56	
Stickstoff	0,39	0,35	0,18	0,12	

(1) Dingl. pol. J. **245**, 513. — (2) JB. f. 1879, 1125; siehe au
f. 1880, 1158, 1163. — (3) Chem. News **46**, 187.

P. Wagner (1) hat in Gemeinschaft mit C. Stünckel Seine (2) Forschungen auf dem Gebiete der *Weinbergsdüngung* weiter ausgedehnt. Es fand sich : 1) dafs eine Beziehung zwischen Düngung und Ertrag allgemein nicht zu ermitteln war, da bei den meisten zu diesem Zwecke abgesteckten Parzellenreihen (im Ganzen waren es 120 Versuchsparzellen) die Erträge der Parallelparzellen zu sehr unter einander abwichen, um die Zuverlässigkeit der aus letzteren berechneten Durchschnittszahlen darzuthun. Es war 2) die Wirkung der Kali- und Stickstoffdüngung eine so geringe, dafs die Düngungskosten durch den Mehrertrag keineswegs gedeckt wurden. 3) Eine Düngung mit 100 kg löslicher Phosphorsäure pro Hectar brachte in einem Fall keine, in einem zweiten eine rentable, in einem dritten Fall dagegen eine nachtheilige Wirkung hervor. Auf den Gehalt des Mostes an Zucker und Säure blieben 4) die Düngungen (mit Phosphorsäure, Kali und Stickstoff) in allen Fällen und selbst da wirkungslos, wo, wie oben angegeben, eine entweder günstige oder ungünstige Wirkung der Phosphorsäure stattgefunden hatte. Dieses Resultat steht daher in Widerspruch mit der vielfach ausgesprochenen Behauptung, dafs Phosphorsäure- und Kalidüngung zuckerreichere und säureärmere Trauben erzeugen. Nach den beigegebenen Preisberechnungen fur Dünger und Ertrag kommen Wagner und Stünckel wie früher Wagner und Prinz (2) zur Ueberzeugung, dafs neben der üblichen Stallmistdüngung die Anwendung von Handelsdünger *durchschnittlich* eine lohnende sei, dafs es aber natürlich geboten sei, angesichts der obigen Resultate mit Phosphorsäuredüngung, zunächst die Boden-, Cultur- und Witterungsverhältnisse gründlich zu erforschen.

De Gasparin (3) analysirte einige *Superphosphate*, die von natürlichen Phosphaten aus dem südöstlichen Frankreich stammten. Die letzteren enthielten :

(1) Landw. Vers.-Stat. **28**, 123. — (2) JB. f. 1880, 1338. — (3) Compt. rend. **94**, 766.

	Phosphate von Tavel (Gard)	Phosphate von Figeac
Nicht aufzuschliefsende Silicate	8,420	8,040
Phosphorsäure	16,886	15,616
Kalk	25,750	26,574
Eisen, als Fe_2O_3 gewogen .	31,500	42,770.

Das Phosphat von Tavel war sehr kohlensäurehaltig, das von Figeac sehr wenig; beide enthielten nur Spuren von Magnesia und sehr wenig Thonerde. Das entsprechende Superphosphat enthielt in 100 Theilen :

P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O bei 80° entweichend	H_2O gebundenes	Unlösl. kalkhalt.
11,71	18,00	10,30	0,12	9,70	3,25	10,70	6,50	29,72.

Durch Behandlung des Superphosphats a) mit Wasser, b) mit verdünntem Alkohol zeigte es sich, dafs 1) von 12 Thln. Phosphorsäure 2 Thle. als unlösliches Phosphat vorhanden waren (die übrigen 10 Thle. fanden sich als Trihydrat vor); 2) der Kalk und 1 Thl. des Eisens als Sulfate sich vorfanden.

Nach A. Mollenda (1) kann man die „lösliche" *Phosphorsäure* in *Superphosphaten* durch Titrirung mit Soda und Aetzlauge folgendermafsen bestimmen. 10 g des gepulverten Materials werden 4 Stunden lang mit $^1/_2$ Liter Wasser digerirt, sodann werden vom Filtrat je 100 ccm (entsprechend 2 g Superphosphat) zum Sieden erhitzt, mit überschüssigem oxals. Natrium versetzt, nach der Umsetzung abfiltrirt und wird nach dem Auswaschen das Filtrat mit Sodalösung und Lackmus auf Blau titrirt. Die letztere Operation erfolgt nach der Gleichung : $2NaH_2PO_4 + Na_2CO_3 = 2Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$. Aufgeschlossenes *Knochenmehl* giebt eine gelbe Lösung, die zur Titrirung auf weifses Papier zu stellen ist und welche später nach dem Endpunkt der Reaction graugrün gefärbt erscheint.

(1) Chem. Centr. 1882, 824 (Ausz.).

— Statt Soda läfst sich auch Aetzlauge nehmen, mit welcher bei gewöhnlicher Temperatur operirt werden kann, und können in diesem Falle auch *Ammoniaksuperphosphate*, deren Ammoniaksalze [$(NH_4)_2SO_4$] sonst mit Soda beim Kochen Zersetzung erleiden, derart titrirt werden. — Superphosphate, welche *freie* Säuren enthalten, müssen (in der Auslaugeflüssigkeit) von diesen mittelst Titration mit normaler Sodalauge (bis zur dauernden Trübung) befreit werden, ehe sie zur Umsetzung mit dem Oxalat gelangen.

Brunner (1) gab eine recht lesenswerthe, aber durch die rein technische Behandlung nicht in den Rahmen dieses Berichts passende Beschreibung der Darstellung von *Superphosphat* in Wetzlar.

P. Wagner (2) berichtete über die einheitliche Bestimmung beziehungsweise Extraction der sogenannten „wasserlöslichen *Phosphorsäure*." Unter „wasserlöslich" in Rücksicht auf Phosphorsäure versteht sonderbarer Weise der Agriculturchemiker nicht nur nicht die *in* Wasser lösliche Säure (in Gestalt von Superphosphat) schlechthin, sondern der Begriff ist noch dunkler, da (nach einem Beschlufs auf einer Conferenz in Magdeburg) hierunter eine Menge Phosphat zu verstehen ist, welche aus 20 g *Superphosphat* durch 1 Liter Wasser während zweistündiger Digestion in Lösung geht. Nach Wagner wird nun aber im Allgemeinen durch eine längere Dauer der Digestion erheblich mehr Phosphorsäure ausgezogen; es ist demnach also eine Zeit von 2 Stunden zur Extraction nicht genügend. Namentlich zeigten die Wetzlarer sogenannten *Doppelsuperphosphate* eine erhöhte Löslichkeit bei längerer Digestionsdauer, so dafs beispielsweise aus einem solchen Präparat nach 2 Stunden 35,63 Proc., nach 12 Stunden 36,99 Proc., nach 24 Stunden 37,43 Proc. ausgezogen wurden. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigten die sogenannten *Phosphoritsuperphosphate*, welche durch eine verlängerte Digestion nicht mehr Phosphor-

(1) Landw. Vers.-Stat. **27**, 325 (Corresp.). — (2) Landw. Vers.-Stat. **27**, 276 bis 294 (Corresp.).

säure verloren, sowie 2 Superphosphate [1) aus Mannheim (Kalk-), 2) aufgeschlossener Peruguano], aus welchen im Gegentheil nach 2 Stunden am meisten, nach 24 Stunden am wenigsten (Unterschied 1 bis 2 Proc.) ausgezogen werden konnte. Wagner empfiehlt daher für Doppelsuperphosphate und geringhaltige Superphosphate aus Phosphoriten eine Digestionsdauer auf 24 Stunden, bei allen übrigen Präparaten aber letztere auf 2 Stunden festzustellen. Eine Bestimmung mit Hülfe des Auswaschverfahrens hält Er nach Seinen Versuchen nicht für zweckmäfsig. — An vorstehende Erörterungen, welche auf der Versammlung der Versuchsstations-Mitglieder in München zur Sprache kamen, knüpfte sich eine längere Discussion.

In einer längeren Abhandlung über die Methode der Bestimmung wirksamer *Phosphorsäure* (als Phosphat) mittelst citronens. Ammoniaks (1) kommt Fleischer (2) zum Schlusse, dafs sie vor der Bestimmung mittelst Wasser (siehe die vorhergehende Abhandlung) einen Vorzug nicht, viel eher Nachtheile besitze. Zunächst ist das Analysenergebnifs wesentlich abhängig von der Menge der Citratlösung, welche auf 1 Thl. Phosphat verwendet wird, sodann fällt aber auch bei Anwesenheit von Gyps und Chlorcalcium + Calciumcarbonat der Befund an *„citratlöslicher“* Phosphorsäure weit niedriger als bei Abwesenheit dieser Körper aus. Dafs es nicht gleichgültig ist, ob man ammoniakalische (nach Petermann) oder neutrale (nach Fresenius) (3) Citratlösung verwendet, oder ob man die Digestionsdauer verlängert oder verkürzt, konnte auch begreiflicherweise constatirt werden. Auch für die Bestimmung der „zurückgezogenen“ Phosphorsäure (4) empfiehlt sich die „Citratmethode“ nicht.

Cl. Richardson (5) prüfte die ältere, von Fresenius verworfene Methode der Bestimmung der *zurückgegangenen*

(1) Petermann, JB. f. 1879, 1125; vgl. auch Herzfeld und Feuerlein, JB. f. 1881, 1171; sowie R. Wagner, daselbst, 1286. — (2) Landw. Vers.-Stat. 27, 294 (Corresp.). — (3) JB. f. 1871, 901. — (4) JB. f. 1873, 254, 1049; f. 1874, 1146; f. 1880, 1335. — (5) Am. Chem. J. 4, 188.

Phosphorsäure (1) mittelst oxals. Ammons gegenüber derjenigen mit citronens. Ammon (2) und fand, dafs beide Methoden die auch von Fleischer (3) für die letztere hervorgehobenen Unsicherheiten besitzen. Ebenso wie bei citronens. kommt es auch bei oxals. Ammon auf Temperatur und Concentration der Lösung an, um Vergleichsresultate zu erhalten. Die von einigen Praktikern der Oxalatmethode gegebene Bevorzugung ist daher nach Ihm unbegründet; sie wurde namentlich dann in Anwendung gebracht, wenn stark eisenhaltige *Superphosphate* vorlagen, bei welchen ein rasches „Zurückgehen“ der Phosphorsäure eintritt. — K. Walter (4) schrieb einen wesentlich rein technischen Aufsatz über die *Düngerphosphate.* Er hält nicht nur mit Petermann (5) die *zurückgegangene („citratlösliche“) Phosphorsäure* (6) für gleichwerthig mit der „löslichen“ (Superphosphat), sondern ist der Ansicht, dafs sie der letzteren Phosphorsäure sogar für bestimmte Bodenarten überlegen sei, beispielsweise für leichten sandigen Boden. Auch in Betreff von schwerem Thonboden ist Er der Ansicht, dafs das Monophosphat als solches gar nicht zur Wirkung komme, da es durch den Thon und Kalk desselben bald in Diphosphat verwandelt werde; dieses könne sodann mittelst der Kohlensäure sowie Salzlösungen des Bodens von den Pflanzen assimilirt werden. Aus leichtem sandigem Boden könne der Regen eine grofse Menge Monophosphat, ehe es zur Wirkung käme, einfach wegwaschen. — Aus einer eingehenden Studie von J. Post (7) über *„zurückgegangene“ Phosphorsäure* ist in Anbetracht früherer Untersuchungen (8) hauptsächlich zu entnehmen, dafs sich zwar anfänglich (während der ersteren Monate beim Lagern der Superphosphate) Phosphate von Aluminium, Eisen und Calcium abscheiden, die in citronens.

(1) JB. f. 1873, 254, 1049; f. 1874, 1146; f. 1880, 1335. — (2) Fresenius, Neubauer und Luck, JB. f. 1871, 901 und namentlich Petermann, JB. f. 1879, 1125. — (3) Dieser JB. S. 1430. — (4) Chem. News **45**, 49; Monit. scientif. [3] **12**, 529. — (5) JB. f. 1879, 1125. — (6) Daselbst und JB. f. 1880, 1158, 1163. — (7) Ber. 1882, 2928 (Ausz.). — (8) JB. f. 1871, 281; f. 1873, 254, 1049; f. 1874, 1146; f. 1880, 1335.

Ammonlösung (1) von 40° löslich sind, und zwar nach Maſsgabe der in Wasser unlöslich werdenden Phosphate; daſs aber später die letzteren zum Theil selbst in Citrat von 90° unlöslich werden.

P. Grigorjeff (2) fand bei der Untersuchung russischer grüner *Sandsteine* namentlich aus den Gegenden bei Moskau, bei Simbirsk und auf Nowaja Semlja als Hauptbestandtheil *phosphors. Kalk* (47,13 bis 50,41 Proc.) neben Glaukonit (19,18 bis 24,96 Proc.) und Quarz (5,2 bis 14,5 Proc.), wodurch dieselben sich zu mineralischem *Dünger* vortrefflich eignen. Einen solchen Sandstein nennt Er glaukonitischen *Phosphorit*.

A. B. Griffiths (3) theilte folgende Analyse eines *Guano* aus Australien mit :

	I.	II.
Stickstoffhaltige organ. Materie + Ammonsalze	46,721	46,780
Phosphorsäure	15,021	15,100
Kalk	17,999	17,985
Alkalisalze	1,421	1,405
Sand	2,714	2,713
Wasser	15,918	16,067
	99,794	100,000.

A. Ladureau (4) hat durch einen besonderen Versuch an einem Ackerboden Nordfrankreichs nachgewiesen, daſs, entgegengesetzt anderen, in Deutschland gemachten Erfahrungen, eine Düngung mit sogenannter *Vinasse* (Rückstände der Zuckerfabrikation) für das *Getreide* nicht, sondern nur vortheilhaft für den Anbau der *Zuckerrüben* sei. Während der Ertrag der letzteren bei obiger Düngung in Gemeinschaft mit etwas Mist (fumier) stets zufriedenstellend war, muſste für den guten Ertrag an Getreide ein Zusatz von Calciumphosphat gemacht werden. Der in vorerwähnter Weise gedüngte Boden enthielt nach mehrjährigen Ernten nur Spuren von Schwefelsäure und gar keine Phosphorsäure mehr.

(1) JB. f. 1879, 1125. — (2) Chem. Centr. 1882, 809 (Ausz.). — (3) Chem. News 46, 260. — (4) Compt. rend. 94, 186.

P. Marguerite-Delacharlonny (1) fand, daſs zwar nicht das gewöhnliche *Ferrisulfat*, aber das *saure Salz* $Fe_2O_3 . 4SO_3$, welches mit 6 Mol. Wasser : $Fe_2O_3 . 4SO_3 . 6H_2O$ krystallisirt, sehr zweckmäſsig zur Coagulation des *Blutes* sei, welches danach als *Dünger* dienen kann. Dieses saure Sulfat scheidet nämlich fast die Hälfte des Wassers aus dem Blute ab, so daſs bei der späteren Verdampfung der coagulirten Masse groſse Kosten erspart werden. Die Bereitung des sauren Ferrisulfats geschieht einfach aus dem käuflichen Ferrosulfat mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure und Salpetersäure. Zur Verwendung nimmt man auf 1 Liter frischen Bluts 45 ccm einer 45 grädigen Lösung des Ferrisalzes und rührt um, wonach in wenigen Augenblicken sich eine feste und elastische Masse bildet, die knetbar ist wie Thon. Man läſst dieselbe abtropfen und formt sie später zu Kuchen, welche man auspressen und an der Luft trocknen kann.

G. le Bon (2) kam bei Besprechung der Wirkung verschiedener *Antiseptica* zu folgenden allgemeinen Schlüssen. 1) Die wirksamsten Antiseptica sind *übermangans. Kalium*, *Chlorkalk*, angesäuertes (durch Essigsäure) *Eisensulfat*, *Phenol* und die von Ihm (3) beschriebenen *glycerinbors. Salze.* Indeſs giebt es 2) keine einfache Parallele zwischen der desinficirenden und der Wirkung eines Antisepticums auf die Microben. Während das Kaliumpermanganat beispielsweise eines der kräftigsten Antiseptica ist, wirkt es auf die *Microben* kaum ein, während *Alkohol*, ein schwaches Desinfectionsmittel, ihre Entwicklung verhindert, und ähnlich ist es 3) mit der Parallele für die Stoffe, welche der Fäulniſs vorbeugen, und denen, welche die eingetretene vernichten sollen. Für den letzteren Zweck erweisen sich Alkohol und Phenol, die als Präservativmittel sehr zweckmäſsig sind, untauglich. Uebrigens wirken 4) die meisten Antiseptica und vorzüglich Phenol auf die *Bacterien* wenig ein; eine Ausnahme macht indeſs das *Quecksilberchlorid.* 5) Eine Beziehung

(1) Compt. rend. **95**, 841. — (2) Compt. rend. **95**, 259. — (3) Dieser JB. S. 1241.

zwischen den giftigen Eigenschaften eines in Fäulnifs begriffenen Körpers und der toxischen Wirkung der daraus sich entbindenden flüchtigen Producte giebt es nicht, so dafs das Einathmen der aus einer Fäulnifsmaterie sich entwickelnden Dämpfe manchmal ganz unschädlich sein kann und umgekehrt. 6) Die flüchtigen Leichenalkaloïde *(Ptomaïne)* sind überaus giftig; diese sind es 7), welche wahrscheinlich die Epidemien hervorrufen.

Alex. Müller (1) schrieb einen Aufsatz über Selbstreinigung und *Nitrification* von *Schmutzwässern,* welcher wesentlich Neues nicht enthält. Er macht darauf aufmerksam, dafs mit Hülfe der Nitrification durch Fermente (2) und Luft eine Selbstreinigung mit ziemlicher Leichtigkeit vor sich gehe.

R. Koch (3) verfafste einen lesenswerthen Artikel über die praktische Wirksamkeit der verschiedenen üblichen *Desinfectionsmittel* (Carbolsäure, schweflige Säure, Chlorzink). Es geht im Allgemeinen daraus hervor, dafs einer wässerigen *Carbolsäure*lösung in der Regel eine gröfsere desinficirende Kraft zugemessen wird, als sie in Wahrheit besitzt, da eine 2procentige Lösung sich noch sehr wenig wirkungsvoll zeigte. Dämpfe von Carbolsäure wirken erst in höherer Temperatur (55°) desinficirend; Lösungen derselben in Oel oder Alkohol besitzen gar keine antiseptische Wirkung. — *Schweflige Säure* wird von Ihm als ein sehr unsicheres, *Chlorzink* als ein völlig werthloses Desinfectionsmittel bezeichnet; *Quecksilberchlorid (Sublimat)* soll dagegen höchst wirksam sein.

Nach Versuchen von R. Koch und G. Wolfhügel (4) kann man mit heifser, etwas über 100° erhitzter Luft sporenfreie *Bacterien* zwar in etwa $1^1/_2$ Stunden tödten, doch erfordern Sporen von *Schimmelpilzen* dazu bereits eine Temperatur von 110 bis 115° bei gleicher Dauer. Gröfsere Desinfectionsobjecte müssen aber manchmal zur völligen *Desinfection* drei Stunden hindurch auf 140° erhitzt werden, weil die Luft sehr langsam schon

(1) Landw. Vers.-Stat **27**, 334. — (2) JB. f. 1879, 216 ff. — (3) Chem. Centr. 1882, 509 (Ausz.); Rep. anal. Chem. **2**, 18 (Ausz.); vgl. auch diesen JB. S. 1240. — (4) Chem. Centr. 1882, 383 (Ausz.).

in Zeugstoffe eindringt; diefs kann aber natürlich der Beschädigung der betreffenden Gegenstände wegen nicht vortheilhaft sein. — Sehr viel wirksamer und zweckmäfsiger als heifse Luft läfst sich nach R. Koch, Gaffky und Löffler (1) *Wasserdampf* von 95 bis 105° für die Tödtung von inficirenden Keimen anwenden. — Mehrere *Apparate* für die Desinfection von *Abfallstoffen* im Grofsen mittelst Feuergase beziehungsweise heifser Luft sind in Dingler's Journal beschrieben (2).

G. Wolfhügel (3) empfiehlt die (trockene, durch Verbrennung von Schwefel erhaltene) *schweflige Säure* für die *Desinfection* in einem Aufsatze, welchen in diesem Berichte näher zu besprechen indefs nicht zweckmäfsig erscheint. — V. Fatio (4) hat siphonartige Apparate construirt, mit Hülfe derer eine Transportirung *flüssiger* schwefliger Säure zu Desinfectionszwecken möglich ist.

Burcq (5) empfiehlt, da Er beobachtete, dafs die in Kupferwerken beschäftigten Arbeiter von ansteckenden Krankheiten *(Cholera, Typhus)* fast immer befreit sind und ferner, weil Er fand, dafs Parasiten niemals auf Gegenständen sich befinden, welche mit *Kupfersulfat* imprägnirt sind (Telegraphenstangen), dieses für *desinficirende* und *antiseptische* Zwecke. Namentlich empfiehlt sich die Imprägnation des Holzes an Baraquen mit dem Salz, sowie diejenige von Ueberzügen und Bettgegenständen. Er constatirte, dafs weder Phenol noch Chlorkalk die gleichen Dienste thut, wozu noch kommt, dafs das Kupfersalz die betreffenden Gegenstände höchst dauerhaft macht.

Nach F. Barff (6) erhält man ein neues *Antisepticum*, die *Glycerinborsäure* $BO_3(C_3H_5)$ (7), durch Erhitzen von 92 Thln. Glycerin und 62 Thln. Borsäure. Letztere trägt man zweckmäfsig allmählich in das erhitzte Glycerin ein und operirt so lange, bis auch zum Schlufs das Ganze eine homogene Masse

(1) Chem. Centr. 1882, 411 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. **244**, 381. — (3) Chem. Centr. 1882, 334 (Ausz.). — (4) Arch. ph. nat. [3] **7**, 262. — (5) Compt. rend. **95**, 862. — (6) Monit. scientif. [3] **12**, 768. — (7) Vgl. diesen JB. S. 1241 (le Bon).

bildet. Der neue Körper besitzt eine harte, spröde Beschaffenheit und soll sich vortheilhaft zur Conservirung von *Fleisch, Austern* u. s. w. und selbst *Milch* eignen. Jene salzt man damit ein; letztere mufs man damit erhitzen, wonach sie etwa 14 Tage hindurch frisch bleiben soll.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

Auf einen Artikel (1) über *condensirte Milch* wird hiermit verwiesen.

Von C. F. Chandler und C. E. Munsell (2) werden *Milchverfälschungen* besprochen.

W. Hagemann (3) stellte Versuche über die *Conservirung von Butter* an. Den Grund für das *Ranzigwerden* der Butter fand er in Folgendem. Der in der Butter vorhandene Milchzucker geht in Milchsäure über, welche das Butterfett zersetzt und die Säure des letzteren frei macht. Säuren wie Borsäure, *Salicylsäure* können nicht zum Conserviren der Butter dienen, weil sie die letztere selbst ranzig machen.

T. E. Thorpe (4) referirte über die *nachgemachten Käse.*

H. Yssel de Schepper und A. Geitel (5) lieferten Beiträge zur Untersuchung der *Fette.*

Auf einen Artikel (6) über die *Margarinfabrikation* in Schottland sei verwiesen.

A. Müller-Jacobs (7) gab zur Darstellung *fester Fettsäuren* folgende Vorschrift. Oelsäure, Erucasäure oder deren natürliche Glyceride, wie Baumwollsamenöl, Rüböl, geringe Sorten Olivenöl, Sonnenblumenöl und Thrane werden auf min-

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 516. — (2) Anal. 1882, 87. — (3) Landw. Vers.-Stat. **28**, 201. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 909. — (5) Dingl. pol. J. **245**, 295. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 465. — (7) Chem. Centr. 1882, 384 (Ausz.).

destens 6° abgekühlt und mit 30 bis 40 Proc. ebenfalls gekühlter Schwefelsäure von 1,823 bis 1,826 spec. Gewicht versetzt. Sobald die sich erwärmende Masse eine Temperatur von 35° angenommen hat, wird sie mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hat sich dann eine Sulfosäure gebildet, welche von der Glycerin und Schwefelsäure enthaltenden Lösung abgezogen und mit Wasser anhaltend gekocht wird. Dabei wird die Sulfosäure in Schwefelsäure und ein in Alkohol lösliches Gemenge einer Fettsäure und einer Oxyoleïnsäure gespalten. Durch Abkühlen des Gemenges krystallisirt aus demselben die feste Fettsäure heraus, welche von dem flüssigen Theile abgepreſst und durch Waschen mit Alkohol, Petroleumbenzin u. dgl., sowie durch Destillation gereinigt wird. Sie schmilzt bei 70,6°, ist der Stearinsäure ähnlich und wird als Kerzenmaterial verwendet. Der flüssige Theil des Gemenges ist die *Oxyoleïnsäure*. Dieselbe wird in ein Alkalisalz umgewandelt und liefert dann eine besonders brauchbare Beize an Stelle der bis jetzt gebräuchlichen unreinen öligen Mordants der *Türkischrothfärberei*. Ebenso kann die Oxyoleïnsäure wie Oelsäure in der Seifenfabrikation Anwendung finden. Wird das Verseifen mit Schwefelsäure nicht bei sehr niederer Temperatur vorgenommen oder wird zu starke Schwefelsäure verwendet, so entstehen unter Entweichen groſser Mengen von Schwefeldioxyd Zersetzungsproducte der Fettsäure, welche für die Kerzen- resp. Türkischrothindustrie keinen Werth besitzen. Wird weniger als die angegebene Menge Schwefelsäure verwendet, so setzt sich nur ein Theil des Oels in der angegebenen Weise um. Das nun in Alkohol nicht vollkommen klar lösliche Fettsäuregemisch enthält geringere Mengen von krystallisirender fester Fettsäure neben flüssiger Oxyoleïnsäure und unverändertem Oel. Die Trennung der verschiedenen Oele ist so schwierig, daſs die Vornahme dieser Processe nicht lohnend ist.

T. N. Whitelaw (1) erhielt durch Einwirkung von Ammoniak auf *Fette* bei höherer Temperatur Amide von Fettsäuren.

(1) Chem. News **45**, 172.

Ein Referat (1) über die *Gewinnung von Fett und Leim aus Knochen* enthält in chemischer Beziehung nichts Neues.

R. Hagen und F. Seltsam (2) lassen zur Darstellung von *Knochenleim* ungewaschene, bis zur Stecknadelkopfgröfse zerkleinerte Knochen, welche mit Oxalsäure oder einer anderen organischen Säure befeuchtet sind, auf Haufen sich von selbst erwärmen und laugen das Product aus.

H. Carré (3) empfiehlt, *Fleisch zur Zerstörung von Parasitenkeimen* auf —50° abzukühlen.

Zur *Fleischconservirung* ist empfohlen (4) worden, in die Adern des noch lebenden Thiers durch die Thätigkeit des Herzens Borsäure zu treiben.

A. Stutzer, G. Fafsbender und W. Klinkenberg (5) haben in folgenden *Nahrungsmitteln für Kranke und Kinder und Geheimmitteln* den Stickstoff, Proteïn- und Nucleïnstickstoff, das verdauliche Eiweifs, das Fett, die Kohlehydrate, Mineralstoffe, Phosphorsäure und Wasser bestimmt. Die den Stickstoff betreffenden Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

	Lösliche Stickstoffverbindungen (Amide, Kreatin u. s. w.)	Verdauliches Eiweifs	Nucleïn
Nestle's Kindermehl	4,22	91,68	4,10
Wahl's Kindermehl	—	95,86	4,14
Göttinger Kindermehl	3,76	91,91	4,33
Timpe's Kindermehl	13,00	67,13	19,87
Hafermehl von Weibezahn . .	13,52	85,84	0,64
Hafermehl von Knorr . . .	8,10	91,32	0,58
Revalescière	11,83	84,73	3,44
Hartenstein's Leguminose I .	11,42	84,88	3,70
Hartenstein's Leguminose II .	13,70	83,75	2,55
Hartenstein's Leguminose III .	11,95	85,27	3,38
Maltoleguminose	8,63	85,76	5,61
Malzextract nach Linck . .	33,00	67,00	—

(1) Dingl. pol. J. **244**, 232; **246**, 443. — (2) Dingl. pol. J. **248**, 485 (Patent). — (3) Compt. rend. **95**, 147. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 425. — (5) Chem. Centr. 1882, 538.

	Lösliche Stickstoffverbindungen (Amide, Kreatin u. s. w.)	Verdauliches Eiweifs	Nucleïn
Liebe's Nahrungsmittel . .	36,58	63,42	—
Löflund's Kindermehl . . .	27,95	72,05	—
Hoff's Malzextract . . .	66,66	33,34	—
Frisches Weifsbrod . . .	2,28	94,05	3,67
Rheinisches Schwarzbrod . .	13,28	70,30	16,42
Kinderbiskuit	—	91,26	8,74
Entölter Cacao Stollwerk I . .	31,43	33,34	35,33
Entölter Cacao Stollwerk II . .	26,95	40,61	32,44
Entölter Cacao Lobeck . .	29,79	22,62	47,83
Condensirte Milch . . .	—	100,00	—
Eiereiweifs	—	100,00	—
Eigelb	7,18	83,16	9,66
Mageres Rindfleisch, roh . .	11,10	87,76	1,14
Ausgekochtes Rindfleisch . .	1,54	97,07	1,38
Rindfleischsuppe	57,92	42,08	—
Hühnerfleisch	14,42	84,46	1,12
Geräucherter Schinken . .	20,60	77,81	1,59
Liebig's Fleischextract . .	92,31	7,69	—
Caviar	4,90	90,50	4,60
Austern	26,45	70,22	3,33.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

Von *Neuerungen der Zuckerfabrikation* (1) mögen hier folgende angeführt sein. Das Substitutionsverfahren zur *Gewinnung von Zuckerkalk aus Melasse*, welches A. Graf Buonaccorsi di Pistoja, L. Steffen und J. Drucker (2) patentirt wurde, benutzt das Zerfallen des in der Kälte gebildeten Zuckerkalks beim Erhitzen in Zucker und schwer löslichen Drittelzuckerkalk. Auf Analysen von *Rohsaccharaten* von H. B. v. Adlerskron mufs verwiesen werden.

(1) Dingl. pol. J. 242, 140. — (2) D. R. P. Nr. 8346 vom 26. Juni 1878.

P. Casamajor (1) empfiehlt bei Analysen von *Rüben* und *Sorghumrohr* genügend grofse Proben zu nehmen.

Auf einen Artikel (2) über Neuerungen an *Osmoseapparaten* sei verwiesen.

A. Wernicke (3) liefs sich folgendes Verfahren (4) zur *Gewinnung von krystallisirbarem Zucker aus Rohzucker, Zuckersäften, Syrup und Melasse* patentiren. Der Rohzucker wird zunächst getrocknet und nach Abkühlung auf eine Temperatur von unter 70° alsdann in einem geschlossenen und mit Rührwerk versehenen Apparat mit etwa 70 Proc. seines Gewichts concentrirter Essigsäure von circa 90 Proc. gemischt. Nach der Abkühlung nach 36 bis 48 Stunden ist fast aller Zucker in reinem Zustande auskrystallisirt, während die Mutterlauge die sämmtlichen Nichtzuckerstoffe (und fast nur diese) in Lösung hält. Der Zucker wird nun mit einer Centrifuge ausgeschleudert. Zur Entfernung der Mutterlauge wäscht man den Zucker auf der Centrifuge mit reiner Essigsäure aus und trocknet denselben nun in einem mit Dampf auf circa 106 bis 110° erhitzten und mit Rührwerk versehenen, geschlossenen, eisernen Cylinder. Die entweichende Essigsäure wird gewonnen. Man kann den Zucker auch durch Decken mittelst Zuckerlösung von der Mutterlauge befreien. Melasse oder Syrup wird so weit als möglich, d. i. auf 45 bis 50° B. eingedampft und dann bei 70° mit concentrirter Essigsäure (von 98 bis 100 Proc.) versetzt. Aus der Mutterlauge wird die Essigsäure durch Destillation wiedergewonnen und das Destillat wird durch Natriumdisulfat oder Chlorcalcium von Wasser befreit, oder es wird das Calciumsalz dargestellt und dieses mit Schwefelsäure zersetzt. Der nach der Destillation verbleibende Rückstand kann als Dünger benutzt, oder auf Methylamin, Potasche u. s. w. verarbeitet werden.

R. Reinecke und R. Stutzer (5) *reinigten* die *Säfte der zweiten Saturation* mit *schwefliger Säure* und filtrirten die-

(1) Chem. News 45, 191. — (2) Dingl. pol. J. 245, 328. — (3) Ber. 1882, 3105. — (4) D. R. P. Nr. 20595 vom 15. April 1882. — (5) Dingl. pol. J. 245, 264.

selben dann über mit Kies beschickte Filter. Die Resultate waren folgende :

	1. Prod.	2. Prod.	Melasse
Zucker . . .	95,0	88,9	55,74
Wasser . . .	1,8	3,4	19,65
Salze . . .	1,6	3,8	10,80
Organ. Nichtzucker	1,6	3,9	13,81
	100,0	100,0	100,00.

E. A. Schott (1) liefs sich folgendes Verfahren *zur Reinigung des Rübensaftes* patentiren. Dem wie bisher gereinigten Rübensaft wird, nachdem derselbe, wenn nöthig, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt ist, eine solche Menge Gyps zugesetzt, dafs auf jeden Gewichtstheil Kali, den der Saft nach analytischer Feststellung enthält, 0,593 Thle. Kalk kommen und beides an Schwefelsäure gebunden ist. Es wird darauf eine verdünnte Auflösung von schwefels. Eisenoxyd hinzugefügt, umsomehr, je mehr Gummigallerte der Saft enthält. Beim Kochen scheiden sich dann ein brauner Niederschlag sowie blätterige Krystalle auf dem Boden, resp. der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welche durch Filtriren des Saftes über Torfkohle abgeschieden werden. Der so gereinigte Saft wird auf bekannte Weise eingekocht, wobei sich ein dicker Schaum auf der Oberfläche abscheidet. Der darunter befindliche Saft wird in Krystallisationsgefäfse abgelassen, in welchen der sämmtliche krystallisirbare Zucker sich ausscheidet. Aus der durch die bisherige Fabrikation erhaltenen Melasse kann durch eine der beschriebenen gleiche Behandlungsweise der krystallisirbare Zucker erhalten werden.

C. Scheibler (2) gab ein Verfahren zur *Scheidung der Rübensäfte* und anderer zuckerhaltigen Flüssigkeiten *mit den Saccharaten des Strontiums* in fester oder gelöster Form. Die Scheidung wird in der Weise, wie bisher mit Kalk, mit Strontian bewirkt, wobei so reine Säfte resultiren, dafs eine Knochenkohle-

(1) Ber. 1882, 1471; D. R. P. Nr. 17882 vom 27. August 1881. — (2) Ber. 1882, 2763; Chem. Centr. 1882, 265 (Ausz.); Dingl. pol. J. 245, 430, 465.

filtration entbehrlich ist. In analoger Weise werden Strontiumsaccharate zur Scheidung benutzt und zwar sowohl das in der Siedehitze ausgeschiedene Saccharat, wie auch die aus diesem bei Abkühlung entstandene und von auskrystallisirtem Strontiumhydroxyd getrennte Lösung. Zur Saturation verwendet man Kohlensäure und verfährt hierbei nach dem beim Kalk bekannten Verfahren. Der Scheideschlamm kann zunächst trocken destillirt werden, oder er wird direct an sich oder mit organischen Zusätzen, wie Sägemehl, Kohlenrufs und Theer in Ziegel geformt und gebrannt. Aus den gebrannten Ziegeln wird Aetzstrontian ausgelaugt. Der unlösliche Rückstand wird mit Alkalien oder Ammoniak oder diese enthaltenden Rohproducten gekocht, um die Phosphate und Silicate von Strontium in lösliche Alkaliverbindung und unlösliches Strontiumcarbonat zu verwandeln. Dieses wird ausgewaschen und mit organischen Beimengungen in Ziegelform gebrannt, wobei es Aetzstrontian giebt. Man kann die Scheidung mit Strontian bezüglich den Strontiumsaccharaten der Scheidung mit Kalk als Nachscheidung folgen lassen, wobei man einerseits einen als Dünger werthvollen Kalkscheideschlamm, dann aber einen von Phosphorsäure und Kieselsäure freien und daher leicht zu verarbeitenden Strontiumscheideschlamm erhält.

G. Kottmann (1) liefs sich ein Patent auf die Anwendung von *Chlorstrontium als Scheidungs- und Reinigungsmittel für die Säfte der Zuckerfabriken* ertheilen. Das Chlorstrontium wird im Verein mit Kalk oder besser mit Kalk und Chlorcalcium zur Scheidung angewendet. Zu dem Diffusions- oder Prefssaft wird zuerst soviel Chlorcalcium hinzugesetzt, bis die Säuren, welche unlösliche Kalksalze geben, ausgefällt sind. Darauf wird der Saft mit Kalk behandelt, saturirt und filtrirt. Dem filtrirten Saft setzt man Chlorstrontium hinzu, wodurch eine weitere Ausscheidung von Säuren in Form von unlöslichen Strontiumverbindungen erfolgt. Man kann auch, und zwar vortheilhafter, erst mit Chlorcalcium fällen, dann nach Filtration

(1) Ber. 1882, 1778; D. R. P. Nr. 18778 vom 29. November 1881.

das Chlorstrontium anwenden und nach weiterer Filtration mit Kalk scheiden und saturiren. In beiden Fällen wird der Saft wie gewöhnlich verarbeitet. Das Chlorstrontium wird weiter zur Reinigung von Syrupen u. s. w. und in der Raffinerie verwendet, wobei man solange davon den Lösungen zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt.

Derselbe (1) liefs sich ein Verfahren zur *Zerlegung* des in der Siedehitze erhaltenen *Strontiumsaccharates* in Strontiumhydroxyd und in Strontian haltige Zuckerlösung patentiren. Das in der Siedehitze aus Melasse oder Säften gefällte zweibasische Strontiumsaccharat soll ohne Wasserzusatz für sich in compacten Massen erkalten; auch dann findet Zersetzung in Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2 . 8 H_2O$, und in Zuckerlösung statt, welche letztere Monostrontiumsaccharat gelöst enthält. Die Massen werden darauf in geeigneten Kästen mit Siebböden einer systematischen Auslaugung mit kaltem Wasser nach dem Gegenstromprincip unterworfen oder durch Ausschleudern in der Centrifuge getrennt.

P. Degener (2) berichtete über das Reductionsvermögen des *Traubenzuckers* in seiner Wirkung auf alkalische Kupferlösungen. Hiernach scheidet Traubenzucker aus Lösungen von basisch-weins. Kupferoxydnatron, welche auf 3 At. Kupfer weniger als 4 Mol. freien Alkali's und 16 beziehungsweise 18 Mol. Seignettesalz enthalten, bei $^1/_2$stündiger Kochdauer wechselnde Mengen eines Kupferoxyduls aus, mit welchem stets zugleich organische Substanz fällt. Bei den Versuchen mit ungenügendem Alkalizusatz ging der Reduction des Kupferoxyds stets eine mehr oder weniger starke gelblichgrüne Trübung der Flüssigkeit voraus. Bei Anwendung von 4 Mol. freien Alkali's und 16 oder 18 Mol. Seignettesalz werden bei etwa $^1/_2$stündiger Kochdauer Mengen reinen Kupferoxyduls ausgeschieden, welche fast ganz genau dem Molekularverhältnisse von 1 Mol. Traubenzucker auf 6 Mol. Kupferoxyd entsprechen. Bei Anwendung

(1) Ber. 1882, 2945; Chem. Centr. 1882, 265 (Ausz.). — (2) Dingl. pol. J. 243, 411.

von 6 Mol. freien Alkali's und 16 oder 18 Mol. Seignettesalz werden bei 1/2 stündiger Kochdauer genau 6 Mol. Kupferoxyd durch 1 Mol. Traubenzucker reducirt. Eine noch gröfsere Menge von Alkali scheint bis zu einer gewissen Grenze ohne schädlichen Einflufs zu sein. Die Reaction ist bei Anwendung von 4 Mol. freien Alkali's nach 15 Minuten langem Kochen noch nicht beendet, bei Anwendung von 6 und besonders von mehr als 6 Mol. Alkali scheint sie sich bedeutend rascher zu vollziehen.

E. Bauer (1) hat, um den *Einflufs des Invertins auf die Vergährung von Rohzucker* zu studiren, 40 g Rohrzucker mit Salzsäure invertirt, die Lösung mit Kali neutralisirt, mit 5 g Bierhefe, 1 ccm gesättigter Weinsäurelösung und so viel Wasser versetzt, dafs 400 ccm Flüssigkeit erhalten wurden. Ferner wurden 40 g Rohrzucker ohne Invertirung, aber mit 0,86 g Chlorcalcium versetzt in gleicher Weise bei 30° angesetzt. Die entwickelten Kohlensäuremengen betrugen in :

	19 Stunden	42 Stunden	68 Stunden
Invertirt	1,0 g	4,0 g	7,8 g
Rohrzucker	0,1 g	2,1 g	5,1 g.

Ein Bericht (2) über die *Verwerthung von Melasseschlempe* enthält die Beschreibung von Apparaten zur Verkohlung und Destillation der Schlempe. Es mufs darauf verwiesen werden, da die Beschreibung ohne Zeichnungen nicht verständlich ist.

Ed. O. v. Lippmann (3) fand in der *Melasse α-Oxyglutarsäure* (4).

Wird nach H. P. Parsons (5) mit Kalkmilch geklärter *Sorghumsaft* eingedampft, so scheiden sich in den Pfannen gelbe Krusten ab, welche wesentlich aus *saurem aconits. Calcium*, $C_6H_4O_6Ca + H_2O$, bestehen.

E. Bauer (6) untersuchte Scheibler's *Dextran* (Melassengallerte) und fand, dafs dasselbe von unregelmäfsig gewundenen Bacterienketten, besonders von Sphärobacterien, Vibrionen, Schimmelsporen durchsetzt ist. Am günstigsten für die Ent-

(1) Dingl. pol. J. 245, 47. — (2) Dingl. pol. J. 245, 413. — (3) Ber. 1882, 1156; Chem. Centr. 1882, 472 (Ausz.). — (4) JB. f. 1868, 542. — (5) Am. Chem. J. 4, 39. — (6) Chem. Centr. 1882, 331 (Ausz.).

wicklung der Gallerte sind neutrale Flüssigkeiten, aber auch in schwach alkalischen (mit 0,112 Proc. Kali) gedeiht sie noch, während sie bei noch alkalireicheren Flüssigkeiten (0,224 Proc. KOH) bereits nahezu stehen bleibt. In sauren Flüssigkeiten bleibt die Gallertbildung vollends unterdrückt. Auffallend ist, dafs in schwach sauren Lösungen Kugelbacterien, in alkalischen, neutralen oder stärker sauren hingegen Stabbacterien vorwalteten. Daher empfehlen sich als Mittel gegen die Dextranbildung geringe Zusätze von Kalk, Soda oder Potasche, oder Ansäuern mit Schwefelsäure. Für Hintanhaltung des analogen Schleimigwerdens der Weifsweine, wobei die lösliche Modification des Dextrans auftritt, dürfte sich Weinsäurezusatz empfehlen.

Aus einigen Artikeln (1) über die *Herstellung* von *Spiritus* möge hier Folgendes entnommen sein. M. Märcker (2) besprach den Einflufs der Rohstoffe und Fabrikationsmethode auf die Nebenproducte des *Alkohols*. So enthält der Melassenspiritus sehr grofse Mengen Aldehyd, während Roggenspiritus wenig Aldehyd, aber mehr Amylalkohol enthält. Maisspiritus, welcher bei niedrigem Druck und kurzer Dämpfung erzeugt ist, ist bei weitem reiner als der bei hoher Temperatur und langer Dämpfung hergestellte, weil sich in letzterem Falle wahrscheinlich Fettsäureäther bilden. Auch die Hefe ist von wesentlichem Einflufs auf die Natur des entstehendes Productes. — Die anderen Referate enthalten nur Beschreibungen von Apparaten.

A. Riche (3) berichtete über die *Reinigung von käuflichem Alkohol* nach dem Verfahren von Naudin (4), welches im Wesentlichen in der Umwandlung der Aldehyde des Rohspiritus mittelst auf elektrischem Wege bereitetem Wasserstoff besteht.

A. Ckiandi-Bey (5) berichtete über die Verwerthung von Rückständen, welche bei der Destillation von *Alkohol* erhalten werden.

F. Jean (6) machte Mittheilungen über die Klärung des *Mostes*, welcher zu der Fabrikation von *Campagner* dient.

(1) Dingl. pol. J. **244**, 386; **245**, 115, 376. — (2) JB. f. 1881, 1305. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 105. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 81, 238, 257. — (5) Monit. scientif. [3] **12**, 171. — (6) Compt. rend. **94**, 800.

J. Suchy (1) berichtete über die *Condensation des ungegohrenen Mostes im Vacuum.* Es gelingt nicht, den fertigen Wein in analoger Weise wie Milch zu condensiren und später wieder zu regeneriren. Sehr günstig sind jedoch die Versuche über die Condensation des ungegohrenen Traubensaftes im Vacuum und zwar in Apparaten einer Fabrik condensirter Milch ausgefallen. Es ist gelungen, das Wasser so weit zu entfernen, dafs ein haltbarer Syrup entsteht, welcher nach Zusatz des fortgegangenen Wassers bei der Gährung denselben Wein, wie der ursprüngliche Saft liefert. Die Farbe des Weines kann durch Versetzen des Mostes vor der Gährung mit den ausgeprefsten und getrockneten Schalen erhalten werden.

R. Kayser (2) untersuchte mehrere *Moste* verschiedener Abstammung und die daraus von Ihm selbst dargestellten *Weine* und *Kunstweine.* Sämmtliche Weine stammten aus dem Jahrgange 1881.

I. Franken, Riefslingstraube, 14. October 1881 :

	1. Most	2. Wein	3. Gallisirung mit Rohrzucker	4. Gallisirung mit Traubenzucker	5. Chaptalisirung	6. Gypsung	7. Petiotisirung
Alkohol	—	6,6	12,2	9,1	6,6	6,7	10,40
Extract	17,87	2,53	2,11	5,91	2,19	2,80	1,98
Asche	0,33	0,26	0,10	0,17	0,28	0,29	0,16
SO_3	0,010	0,006	0,002	0,010	0,006	0,077	0,002
P_2O_5	0,031	0,024	0,020	0,021	0,023	0,025	0,017
CaO	0,012	0,009	0,007	0,018	0,027	0,039	0,006
MgO	0,012	0,011	0,012	0,009	0,012	0,012	0,008
Freie Säure, auf Weinsäure berechnet	1,365	1,275	0,765	0,802	0,660	1,297	0,488
Gesammtweinsäure	0,501	0,343	0,120	0,140	0,014	0,260	0,150
Freie Weinsäure	0,188	0,012	—	—	—	0,160	—
Aepfelsäure	0,720	0,715	0,400	0,388	0,710	0,716	0,165
Bernsteinsäure	—	0,110	0,140	0,114	0,112	0,101	0,127
Glycerin	—	0,650	1,15	0,80	0,600	0,700	0,900
Zucker	13,90	0,21	0,18	0,34	0,200	0,18	0,300
K_2O	0,156	0,117	0,051	0,081	0,134	0,127	0,093
Essigsäure	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

(1) Dingl. pol. J. **243**, 70. — (2) Repert. anal. Chem. (1882) **2**, 1.

1) Untersuchung des Mostes. — 2) Untersuchung des daraus dargestellten Weines. — 3) Gallisirungsversuch mit Rohrzucker. Zu 500 ccm Most wurden 368 ccm destillirtes Wasser und 132,5 g weifser Candiszucker, der nur Spuren von Asche gab, gesetzt. — 4) Gallisirungsversuch mit derselben Menge Traubenzucker. — 5) Chaptalisirungsversuch, wobei 1 Liter Most mit 5 g gefälltem reinem kohlens. Kalk versetzt wurden. — 6) Gypsungsversuch. Zu 1 Liter Most wurden 2 g gebrannter Gyps gesetzt. — 7) Petiotisirungsversuch. 330 g Trester wurden mit 200 g weifsem Candiszucker und der erforderlichen Menge destillirtem Wasser auf 1 kg gebracht. 330 g Trester entsprechen 1 kg Trauben.

II. Pfälzer, Riefslingstraube, 16. October 1881 :

	Alkohol	Extract	Asche	SO_3	P_2O_5	CaO	MgO	Freie Säure auf Weinsäure berechnet
Most . . .	—	18,90	0,295	0,010	0,035	0,017	0,012	0,940
Wein . . .	7,7	2,2	0,22	0,007	0,027	0,009	0,012	0,9

	Gesammtsäure	Freie Weinsäure	Aepfelsäure	Bernsteinsäure	Glycerin	Zucker	K_2O	Essigsäure
Most	0,25	0,054	0,535	—	—	15,6	0,13	Spur
Wein . . .	0,222	—	0,53	0,1	0,67	0,15	0,15	Spur

III Pfälzer, Riefslingstraube, 16. October 1881:

	1.	2.	3.	4.
			Chaptalisirung zu 1 Liter Most 1 g	Gypsirung zu 1 Liter Most 2,0 g
	Most	Wein	$CaCO_3$	gebrannter Gyps
Alkohol	—	9,4	9,4	9,6
Extract	22,15	2,26	2,08	2,24
Asche	0,35	0,22	0,28	0,34
SO_3	0,012	0,004	0,006	0,121
P_2O_5	0,036	0,022	0,032	0,032
CaO	0,014	0,01	0,003	0,006
MgO	0,015	0,014	0,014	0,015
Freie Säure, auf Weinsäure berechnet	0,865	0,81	0,6	0,86
Gesammtweinsäure	0,254	0,192	0,09	0,085
Aepfelsäure	0,435	0,422	0,418	0,42
Bernsteinsäure	—	0,155	0,15	0,14
Glycerin	—	0,855	0,795	0,84
Zucker	18,5	0,2	0,19	0,19
K_2O	0,158	0,113	0,154	0,148
Essigsäure	Spur	Spur	Spur	Spur.

J. A. Reihlen (1) benutzte zum *Vergähren zuckerhaltiger Flüssigkeiten* zur *Weinbereitung* Traubenhäute, auf denen durch Waschen und Erhitzen auf 60 bis 70° alle Pilze getödtet worden waren.

A. Carpène (2) berichtete über die Fabrikation *moussirender Weine.*

M. Nencki, Lichtheim und Luchsinger (3) gaben ein Gutachten über die Zulässigkeit *gegypster Weine.* Die Hauptresultate Ihrer Untersuchung sind in folgenden Worten zusammengefaſst: Die Klärung mittelst Gyps (Platriren) darf dem Weine pro Liter im Maximum nur einen Gehalt an schwefels. Salzen zuführen, der 2 g neutralem schwefels. Kali entspricht. Jedermann, der Naturwein gekauft oder bestellt hat, ist befugt, denselben zurückzuweisen, wenn letzterer mehr als 0,6 g neutrales schwefels. Kali im Liter enthält.

(1) Ber. 1882, 1469 (Patent). — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 430. — (3) J. pr. Chem. [2] **25**, 284; Monit. scientif. [3] **12**, 757.

H. Bungener (1) veröffentlichte einen Aufsatz über die Untersuchung von *Bier*. In demselben ist auch eine Zusammenstellung von älteren und neueren *Bieranalysen* gegeben.

C. J. H. Warden (2) gab eine Zusammenstellung von Analysen *indischer* und *anderer Sorten Ale*.

E. Geifsler (3) analysirte einige sogenannte *deutsche Porter* und *Gesundheitsbiere* und der Curiosität halber auch den Hoff'schen *Malzextract*, obgleich von letzterem bekannt ist, dafs er kein reines Bier ist. Letzteres wurde auch insofern durch die Analyse bestätigt, als eine geringe Menge von Eiweifskörpern und eine grofse Differenz zwischen dem Gesammtextracte und der Summe von Zucker und Dextrin gefunden wurde. Es enthielten die deutschen Porter oder Malzextractbiere von :

		Hoff	Werner	Grohmann	Hollack
Spec. Gewicht . . .		1,0258	1,0385	1,0535	1,0638
Alkohol . . .	Proc.	2,77	3,35	4,66	8,65
Extract		7,58	10,26	14,23	15,62
Eiweifs		0,28	nicht best.	0,83	0,98
Zucker		0,80	„	4,4	4,66
Dextrin und Gummi . .		1,08	„	5,04	5,28
Freie Säure		0,32	0,31	0,315	0,32
Stammwürze		13,12	16,96	23,55	22,92
Asche		nicht best.	0,23	0,44	0,36
Phosphorsäure		„	0,051	0,108	0,12.

Auf einen Artikel (4), *Neuerungen in der Bierbrauerei*, mufs im Wesentlichen verwiesen werden, da die darin angegebenen Apparate von N. J. Galland, J. Zieger, F. Schäfer, S. Ulrich, E. Welz, J. Knebel, R. Nagel, L. Heyer, A. Kühnscherf, B. Wolf, L. Paulus und P. Guéroult ohne Abbildungen nicht beschrieben werden können. — Quiri und Co. (5) construirten einen *Keimapparat*, mit einer Vorrich-

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 523, 819. — (2) Chem. News **45**, 258. — (3) Chem. Centr. 1882, 628 (Ausz.). — (4) Dingl. pol. J. **243**, 242. — (5) D. R. P. Zusatz Nr. 14052 vom 30. November 1880.

tung zum Umsteuern des Luftstroms versehen, bestehend aus zwei übereinander liegenden Luftkammern, welche durch je zwei Schieber mit den Hauptluftkanälen in Verbindung stehen. Die durch ein Gebläse unten eingeführte Luft soll durch über Reisig u. dgl. rieselndes Wasser angefeuchtet und abgekühlt werden. — Ch. W. Ramsay (1) will *Bier und sonstige gegohrene oder gährungsfähige Getränke* dadurch *conserviren*, dafs Er sie in einem Apparat durch heftige Schläge in Schaum verwandelt, wodurch die Gährungsorganismen angeblich getödtet werden. — Derselbe (2) will, um *destillirte oder gegohrene Getränke alt zu machen*, in die zu Schaum geschlagene Flüssigkett atmosphärische Luft oder Sauerstoff einleiten.

In Dingler's Journal (3) findet sich über die Herstellung von *Prefshefe* eine Reihe von Referaten. Nach M. Hayduck erscheint es geboten, bei der Prefshefefabrikation die Einwirkung der Säuren auf das Roggenproteïn behufs *Peptonisirung*, welche bis jetzt meist nur sehr kurze Zeit in Anspruch nimmt, möglichst zu verlängern. Je länger die Säure (am besten Milchsäure) einwirkt, desto gröfser ist der Gehalt der Maische an assimilirbaren stickstoffhaltigen Stoffen und desto gröfser wird auch der Ertrag an Hefe. — Da *Asparagin* ein günstiges Nahrungsmittel für Hefe ist, so empfahl Birner gedämpfte Leguminosen, Lupinen, Erbsen, Wicken u. s. w., welche als Material für die Darstellung des Asparagins in grofsem Mafse dienen, bei der Hefefabrikation zu berücksichtigen. M. Hayduck untersuchte den Einflufs des Alkohols auf die Entwicklung der Hefe. Die Gährung wird unterdrückt, wenn die Versuchsflüssigkeit 15 Vol.-Proc. Alkohol enthält; verlangsamt wird die Gährung schon durch viel geringere Alkoholmengen.

R. Braungart (4) schrieb einen längeren Artikel: Studien über die *schwedischen Hopfen* in ihren Beziehungen zur Pflanzengeographie, zur Landwirthschaft und Brauerei.

(1) D R. P. Nr. 14360 von 3. December 1880. — (2) D. R. P. Nr. 14381 vom 3. December 1880. — (3) Dingl. pol. J. **244**, 448. — (4) Landw. Vers.-Stat. **26**, 1.

A. Smetham (1) untersuchte einige Proben von reinem se und gab deren Zusammensetzung an. Es enthielten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
r . .	3,89	3,49	1,84	3,54	1,59	—	—
. .	12,13	11,40	10,13	10,68	10,13	11,75	10,80
(roh) .	70,84	71,14	73,58	72,62	74,50	—	—
ose .	26,83	27,50	34,40	30,26	27,90	—	—
. .	4,63	4,29	4,40	4,08	4,19	4,25	4,20
he Asche	3,34	3,50	3,60	3,14	3,40	3,25	3,35.

. Ceylonkaffee. — II. Costa Rica. — III. Ceylon. — IV. Ostindischer . — V. Jamaica. — VI. Beste und VII. schlechteste Sorte eines käuf- Kaffees bei einem Grofshändler.

J. C. Bell (2) theilte *Aschebestimmungen* von *58 Thee-* mit. Danach liefert der Thee im Mittel 7 Proc. Asche, n im Durchschnitt 50 Proc. in Wasser löslich und 50 Proc. lich sind.

G. Janecek (3) untersuchte ein zur Linderung der gersnoth empfohlenes *kroatisches Brot* (a), welches aus mehl, Kukuruz- (Mais-)Mehl und in Wasser geweichtem enholzmehl gebacken war, nach zehntägiger Aufbewahrung. Vergleich gab Er die Zusammensetzung des landesüblichen *uruzbrotes,* (b) in frischem Zustande :

	a.	b.
Wasser	35,73	53,63
Fett	0,41	1,36
Freie Säure (auf Milchsäure berechnet)	2,34	Spuren
Dextrin und Gummi	4,50	4,66
Zucker	1,58	0,70
Proteïnstoffe	7,89	5,86
Cellulose	9,05	3,91
Andere stickstofffreie organische Stoffe und zwar wasserlöslich . .	5,76	4,40
unlöslich	31,50	24,10
Kochsalz	0,41	0,43
Asche	1,09	0,89
Sand und Thon	0,24	0,06
	100,00	100,00.

(1) Anal. 1882, 78. — (2) Anal. 1882, 7. — (3) Chem. Centr. 1882, 266.

Heizung und Beleuchtung.

Th. Fletcher (1) bemerkte, dafs die *Verbrennung* *Flamme* auch für technische Anlagen von Bedeutung sei.

Trève (2) sprach sich gegen die Anwendung von *in Heizkesseln* zur Verhütung von *Kesselstein*bildung aus empfahl dagegen, in die Dampfkessel einen gleichmäfs Strom von Kohlensäure zu leiten, um gleichmäfsige Verdamp zu erzielen.

T. F. B. Bruce-Warren (3) berichtete über die Ge wart von *Fett* in den Absätzen von Dampfkesseln.

L. Rinman (4) erhielt beim Glühen einer *Nadelhol* im Stickstoffstrom ein Gasgemisch I, im Wasserstoffstrom Gasgemisch II. Diese Gemische bestanden aus :

	I.		II.	
	ccm	g	ccm	g
Kohlensäure	24,6	0,048	24,4	0,048
Kohlenoxyd	39,5	0,049	36,2	0,045
Grubengas	25,4	0,018	37,8	0,027
Wasserstoff	82,4	0,007	?	?

1 g Holzkohle enthielt 0,053 g Wasser; unter der Anna dafs die Holzkohle 1 Proc. Asche enthielt, dürfte die K folgende procentische Zusammensetzung gehabt haben :

C	CO_2	CO	CH_4	H	H_2O	Asche
81,5	4,8	4,9	1,8	0,7	5,3	1,0.

Schliefst man Wasser und Asche aus, so erhält man für 100 T von Asche und Wasser freier Holzkohle :

		Kohlenstoff	Sauerstoff	Wasserstoff
Kohlenstoff	87,0	87,0	—	—
Kohlensäure	5,1	1,4	3,7	—
Kohlenoxyd	5,3	2,3	3,0	—
Grubengas	1,9	1,45	—	0,45
Wasserstoff	0,7	—	—	0,70
	100,0	92,15	6,7	1,15.

(1) Chem. News 46, 22, 37. — (2) Compt. rend. 95, 522. — (3) M scientif. [3] 12, 517. — (4) Dingl. pol. J. 246, 472.

Jacquelain (1) theilte Versuche über die Darstellung
er *Graphitkohle für elektrische Beleuchtung aus künstlicher*
natürlicher Graphitkohle mit. Es ist dabei nöthig, eine
Aschenbestandtheilen freie Kohle darzustellen. Dieses wird
kt : 1) durch Einwirkung von Chlor bei heller Rothgluth,
rch Schmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron, 3) durch Be-
lung mit Fluorwasserstoffsäure bei längerem Eintauchen.
Anwendung von Chlor eignet sich für sehr fein vertheilte
le. Durch den Einfluſs des Chlors und der höheren Tem-
ur auf die Kohle werden die in der letzteren enthaltenen
ngungen von Silicium, Aluminium, Magnesium, Oxyden
Alkalien und Metalle in flüchtige Chloride verwandelt,
end der sämmtliche Wasserstoff in Salzsäure übergeht.
s Verfahren ist umständlich, wenn es sich um die Um-
dlung groſser und compacter Massen von Retortengraphit
delt. Um die Arbeit zu vereinfachen, läſst man zuerst
enes Chlor mindestens 30 Stunden lang auf einige Kilo-
m in dünne prismatische Stücke zerschnittene Retorten-
e bei heller Rothgluth einwirken. Dabei entstehen in der
le zahlreiche Hohlräume, welche wieder ausgefüllt werden
en, damit die ursprüngliche Dichtigkeit, Leitungsfähigkeit
geringe Verbrennlichkeit der Kohle wieder hergestellt wird.
erreicht dieses dadurch, daſs man auf die Kohle langsam
bei hoher Temperatur die Dämpfe eines schweren Kohlen-
erstoffs einwirken läſst, wobei innerhalb der Kohle eine Ab-
idung von Kohlenstoff eintritt. Die Behandlung der Kohlen-
chen mit schmelzendem Alkali ist weniger umständlich, da-
werden die Kieselsäure und Thonerde in Natriumsilicat und
riumaluminat (resp. die entsprechenden Kaliumverbindungen)
wandelt und durch Waschen mit heiſsem destillirtem Wasser
gezogen. Eisenoxyd und die übrigen Aschenbestandtheile
den durch verdünnte heiſse Salzsäure und darauf folgendes
schen mit Wasser entfernt. Als einfachste Methode wird die
nigung der Retortenkohle mit verdünnter *Fluorwasserstoff*säure

(1) Compt. rend. **94**, 887; Ann. chim. phys. [5] **27**, 587.

empfohlen, in welche die Kohle zwei bis vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur gelegt wird. Hierauf wäscht man dieselbe mit destillirtem Wasser, trocknet und carburirt sie während drei bis vier Stunden.

Fr. Rüdorff (1) hat Untersuchungen über den Werth verschiedener *Gasbrenner* in Bezug auf die Lichtstärken und den Gasverbrauch der damit erzielten Flammen angestellt. Als Vergleichseinheit diente dabei die 45 mm hohe Flamme der englischen Normalwalrathkerze, deren Lichtstärke durch besonders angestellte Versuche als sehr constant gefunden wurde. Die Messungen selbst wurden mit der Flamme eines Einlochbrenners angestellt, welche mit der Flamme der Normalwalrathkerze genau dieselbe Lichtstärke besafs. Von den zahlreichen Versuchen mögen hier nur die folgenden angeführt und tabellarisch zusammengestellt sein, welche einen Vergleich verschiedener Brenner gestatten. Die folgende Tabelle giebt an, wie viel Liter Gas in einer Stunde durch verschiedene Brenner geschickt werden müssen, um eine Lichtstärke von 2, 4, 6 u. s. w. Kerzenflammen hervorzubringen :

Kerzen		2	4	6	8	10	12	15	18	20	24
Argandbrenner	I	—	65	78	94	105	116	134	152	162	—
	II	65	80	96	109	122	133	147	159	—	—
	III	61	74	88	101	114	126	143	161	173	202
	V	67	88	104	118	132	143	160	177	189	214
	VI	—	82	98	115	129	142	161	180	192	215
	VII	49	64	78	90	102	113	130	149	162	—
	IX	89	104	117	126	135	144	158	172	182	204
	X	77	89	102	112	123	133	147	160	170	190
Schnittbrenner	3	35	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	33	54	74	95	116	132	—	—	—	—
	9	33	52	70	87	105	122	148	173	190	—
	8	—	—	—	89	108	129	160	192	215	—
Zweilochbrenner	3	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	91	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	62	92	137	147	—	—	—	—	—	—
	9	—	54	72	91	111	132	164	198	233	—

(1) Dingl. pol. J. **243**, 133, 228; **245**, 131.

Argandbrenner I war ein Porcellanbrenner, bei welchem der äufsere Luftzug durch einen Korb mit 50 Schlitzen von 12 mm Länge und 0,7 mm Breite der Flamme zugeführt wurde. Der innere Luftzug trat durch einen Korb mit 30 solcher Schlitze ein. Ein innerer Conus fehlte. II Kleiner Porcellanbrenner mit hohem Conus, welcher oben 29 mm Durchmesser hatte. III Specksteinbrenner. V und VI Specksteinbrenner mit Hebelvorrichtung zum Reguliren des Gaszuflusses. VII amerikanischer (Speckstein-)Brenner, bei welchem die innere Luftzuführung durch einen Korb mit 45 Schlitzen, die äufsere Luftzuführung durch ein abwärts gebogenes Blech mit 50 Schlitzen von je 0,5 mm Weite geschah. IX und X Sugg'sche Brenner. — Die Weite der *Schnittbrenner* bei 3 : 0,25, bei 6 : 0,3 und bei 9 : 0,4 mm. — Die *Zweilochbrenner* bestanden aus einer Messinghülse, welche oben mit einer mit zwei Löchern versehenen Porcellanplatte geschlossen war.

Die in den Handel kommenden *Albocarbonbrenner* bestehen aus einem kugelförmigen Metallgefäfs von etwa 80 mm Durchmesser, welches durch eine oben angebrachte verschliefsbare Oeffnung mit Naphtalinstücken gefüllt wird. Das Leuchtgas geht durch dieses Gefäfs und dann durch ein kurzes Rohr zu einem kleinen Zweilochbrenner. Letzterer ist so gestellt, dafs die heifsen Verbrennungsproducte der Flamme das Metallgefäfs erwärmen. Zu diesem Zweck ist am oberen Theil desselben ein horizontales Blech von etwa 50 mm Länge und 30 bis 40 mm Breite angebracht, unter welchem die Flamme sich befindet. Durch Leitung wird das Metallgefäfs nach einiger Zeit auf eine einigermafsen constante höhere Temperatur gebracht. Bei 85 bis 90° im Gefäfs und einem stündlichen Gasverbrauch von 85 Liter wurden durch 1000 Liter Gas 63 g Naphtalin aufgenommen.

J. Mendelejeff (1) erhielt bei der Untersuchung von *Bakunaphta* eine Fraction 100 bis 105°, die das spec. Gewicht 0,751 bis 0,756 bei 15° zeigte, während es bei der amerikanischen Naphta 0,703 bis 0,710 beträgt.

W. Markownikoff und N. Ogloblin (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über *kaukasische Naphta* fortgesetzt. Die Entfernung der kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe gelang

(1) Chem. Centr. 1882, 786 (Ausz.). — (2) Chem. Centr. 1882, 754 (Ausz.). — (3) JB. f. 1881, 1317.

durch längere Behandlung mit Jod bei Siedehitze. Um die Natur dieser Kohlenwasserstoffe aufzuklären, wendeten Sie rauchende Schwefelsäure an. Es wurden neben harzigen Producten Sulfosäuren erhalten, die den allgemeinen Charakter aromatischer Körper trugen. Die Menge der bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure reagirenden Kohlenwasserstoffe variirte von 10 bis 20 Proc., je nach dem Siedepunkte der betreffenden Fraction. Alle zwischen je 5 oder 10° siedenden Fractionen lieferten schwer trennbare Gemische von Sulfosäuren. Fraction 180 bis 190° gab ein *Salz* von der Formel $C_{11}H_{15}SO_3Na . 4H_2O$, in gröfseren Mengen aber überdies ein *Salz* $C_{10}H_{13}SO_3Na . {}^1/_2H_2O$, Fraction 190 bis 200° die Salze zweier isomerer Sulfosäuren des *Kohlenwasserstoffs* $C_{10}H_{14}$, Fraction 240 bis 250° sehr wenig eines *Salzes* $C_{13}H_{13}SO_3Na . H_2O$ und die *Salze* : $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 . 3H_2O$, $C_{11}H_{13}SO_3Na$ und $C_{12}H_{13}SO_3Na$, aus welchen *Kohlenwasserstoffe* erhalten wurden, deren eine Fraction vom Siedepunkte 241 bis 246° der *Formel* $C_{11}H_{14}$ entsprach (spec. Gewicht 0,9530 bei 17°). Nach der Fractionirung des Theiles 240 bis 250° zeigten die verschiedenen Fractionen die Zusammensetzung C_nH_{2n}; die Dampfdichtebestimmung liefs sie als $C_{14}H_{28}$ und $C_{15}H_{30}$ (Siedepunkt 252 bis 253° uncorrigirt) erkennen. Es enthält also der zwischen 180 bis 200° siedende Theil der Naphta aufser wenig $C_{11}H_{16}$ noch *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n} und als Hauptgemengttheile Isomere des Cymols : *m-Methylpropylbenzol* und wahrscheinlich *Durol*, der zwischen 240 bis 250° siedende Theil ein Isomeres des *Propylnaphtalins* $C_{13}H_{14}$, dann $C_{12}H_{14}$, $C_{11}H_{14}$ (wahrscheinlich zur Styrolreihe gehörig) und $C_{15}H_{30}$. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich schon fertig in der Naphta gebildet vorhanden. Die schwere Mischbarkeit erklärt sich durch den unbedeutenden Diffusionscoëfficienten, die Unbeständigkeit des Siedepunktes durch die Anwesenheit der vielen Isomeren. Hierzu macht D. Mendelejeff (1) eine Be-

(1) Chem. Centr. 1882, 754 (Ausz.).

merkung, worin Er besonders betont, dafs die *Kohlenwasserstoffe der Naphta* bei der Destillation entstehen.

D. Mendelejeff (1) untersuchte eine *Baku-Naphta* vom spec. Gewicht 0,881 bis 0,886 bei 15° und fand bei der fractionirten Destillation, dafs sich die Zusammensetzung derselben und die daraus erhaltenen Producte präcis und bequem graphisch ausdrücken läfst, wenn man die Procente als Abscisssn und die Dichten als Ordinaten aufträgt. Für Rohnaphta ist die Curve gewöhnlich nahe einer gebrochenen Geraden. Für eine Naphta vom spec. Gewicht 0,8845 entsprachen die Beugungspunkte den Procentziffern 4, $19^{1}/_{2}$ und $75^{1}/_{2}$ und den Dichten 0,790, 0,846 und 0,932. Eine vielmalige, selbst mit guter Dephlegmation verbundene fractionirte Destillation vermag ohne Zuhülfenahme von Reagentien die natürliche Naphta nicht in die einzelnen Kohlenwasserstoffe zu scheiden. Die Quantitäten der Fractionen von nahem spec. Gewichte sind fast gleich. Nach mehrmaliger fractionirter Destillation zeigten sich die Intervalle der Siedetemperaturen (t) unverändert, auf das spec. Gewicht (D) bezogen wieder durch fast gerade Linien ausdrückbar, insbesondere zwischen 100 und 180° : D = 669,5 + 0,80t und zwischen D = 712,9 + 0,56t, die Dichte des Wassers (15°) = 1000 gesetzt. Der graphische Ausdruck der Zusammensetzung und der Eigenschaften der Naphta ermöglicht allerlei praktische Berechnungen und eine bequeme Methode des Qualitätsvergleichs der Producte. Die verschiedenen Producte haben einen kleinen *Diffusions*coëfficienten, daher sich verschiedene Naphtasorten schwer mit einander mischen und die schwereren sich unter den leichteren lagern. In Folge der Zersetzung, die mit der Dichte der Fractionen zunimmt und namentlich dann stark ist, wenn diese über 0,83 beträgt, entwickeln sich bei der directen Destillation brennbare Gase, die das Volum der Naphta selbst einigemal überschreiten. Die Gewinnung der schweren Oele kann daher nur mittelst überhitzter Dämpfe

(1) Chem. Centr. 1882, 35 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 37, 542 (Corresp.).

geschehen. Diese Oele (schwerer als Kerosin) lassen sich l
vollständig ausreinigen. Ein solches Product vom spec. Ge
0,87 ist farblos, geruchlos, ohne Rückstand verbrennlich,
brennt in einer Stunde um 4 g bei Kerzenstärke,
zündet sich bei 170° und höher, so dafs es, mit Kerosin
glichen, als gefahrlos bezeichnet werden mufs. Nach
destilliren von drei Viertheilen der Oele bleibt ein Theer zu
der ohne weitgehende Zersetzung nicht destillirbar ist.
liefert gegen Ende der Destillation eine Reihe leichter, flüs
Kohlenwasserstoffe, verschieden von den Fractionen der
naphta, von höherer Entflammungs- und Siedetemperatur
fast gleicher Dichte (0,74 bis 0,87, Siedep. 110 bis 320°);
besitzen einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und la
sich leicht vollständig nitriren. Die Curve, welche die Rel
zwischen Dichte und Siedepunkt für diese Kohlenwassers
des Naphtatheers ausdrückt, liegt in der Mitte zwischen j
der Bakunaphta und der amerikanischen Naphta. Aus
selben Bakutheer wird auch eine *Vaseline* erhalten, die in
ihren wesentlichen Eigenschaften der amerikanischen gle
wenn auch ihr spec. Gewicht ein höheres ist, wie diefs ja ü
haupt allen Bakunaphtaproducten im Vergleiche zu denen
amerikanischen Naphta eigen ist.

A. Nawratil (1) machte Mittheilung über die Resu
von Untersuchungen *galizischer Erdöle.*

D. Mendelejeff (2) berichtete über *Petroleumlampen*
schwere Petroleumöle (0,865 bis 0,875 spec. Gewicht) und
an, dafs die bisher dafür construirten Lampen ihren Zweck
nicht erfüllen.

Leo Liebermann (3) construirte einen neuen beque
Apparat, um den *Entflammungspunkt* (4) des *Petroleums* zu
stimmen. Er untersuchte ferner die Höhe des in der P
zulässigen Entflammungspunktes von Petroleum. Dieser P

(1) Dingl. pol. J. 246, 328, 423. — (2) Bull. soc. chim. [2] 38
(Corresp.). — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 321, 329. — (4) J
1881, 1200, 1317.

ist abhängig von der Temperatur, die das Petroleum vor Beginn des Brennens in der Lampe hat und von der Steigerung dieser Temperatur durch das Brennen selbst. Das Maximum der Anfangstemperatur wurde bei 50,6°, das der Steigerung bei 9° gefunden, so dafs sicher ein Petroleum vom Entflammungspunkte über 60° verwendet werden darf. — J. T. Stoddard (1) bemerkt zu der Methode L. Liebermann's (oben), dafs die *Entflammungstemperaturen des Petroleums* bei constantem Durchströmen fast genau mit den des unterbrochenen Verfahrens übereinstimmen, wenn der Luftstrom ein rascher ist. Nach Seiner Erklärung erzeugt das raschere Strömen die zur Explosion nothwendige Verdünnung der Dämpfe und bringt der stärkere Luftstrom das Gemisch von Luft und Dämpfen fortwährend an die Oeffnung des Petroleumbehälters, resp. an das Flämmchen. Auf den von Stoddard vereinfachten Apparat sei verwiesen (2).

In einem Artikel (3) des Moniteur scientifique wird die Fabrikation von *Gas* aus *Biberöl* besprochen.

Für die Herstellung von *Kerzen* sind folgende Neuerungen (4) zu berichten. Zur Darstellung von *hartem* und *geruchlosem Paraffin* aus Paraffinmasse, Paraffinschuppen oder weichem Paraffin werden diese Stoffe nach H. Ujhely (5) in Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amylalkohol, in den diesen entsprechenden Aldehyden und Ketonen, in Phenol oder aber in Gemischen derselben mit leichten Kohlenwasserstoffen heifs gelöst. Das aus dieser Lösung heraus krystallisirte Paraffin wird durch Erwärmen von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit, dann mit Thierkohle oder den Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation entfärbt. — Auf die *Apparate* der Société Petits Frères (6) zum *raschen Erstarrenmachen der flüssigen Fette*, den *Kühlapparat* von J. Mefsener (7) für die zur *Fabrikation von Stearin an-*

(1) Ber. 1882, 2555. — (2) Siehe auch Am. Chem. J. **4**, 285; Chem. News **46**, 297. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 80. — (4) Dingl. pol. J. **244**, 142. — (5) Oesterreich. Patent vom 9. Juli 1880. — (6) Oesterreich. Patent vom 17. December 1879. — (7) D. R. P. Nr. 16029 vom 12. April 1881.

gewendeten Fette, die *Maschinen zur Herstellung von Kerzen* von A. Royau (1) und zur *mechanischen Bearbeitung der Kerzen* von E. Rost (2), deren Beschreibung ohne Abbildungen nicht gegeben werden kann, mufs verwiesen werden. — F. M. Joly (3) will bei der *Herstellung von Kerzen* in Verbindung mit Kerzendochten (welche so geflochten sind, dafs sie bei der Verbrennung sich nach aufsen krümmen, um der atmosphärischen Luft freien Zutritt zu gestatten) besondere Dochtseelen anwenden, welche aus aneinander gelegten Fäden bestehen, um dadurch eine möglichst gleichmäfsige Einführung der geschmolzenen Kerzenmasse in die Flamme zu erzielen. — Nach G. Hartl sind bei der *Stearinkerzenfabrikation* keine anderen Fortschritte gemacht worden, als dafs die Verseifung durch Schwefelsäure (ohne Destillation) mit gutem Erfolge im Grofsen ausgeübt wird. Die Stearinkerzen sind nicht besser, aber sie sind härter geworden, wodurch beim Anzünden der Uebelstand eintritt, dafs, wenn man dieselben nicht mit Vorsicht anzündet, die Kerzen durch das Ablaufen der Stearinsäure verunstaltet werden, wodurch das Licht von den sie umgebenden Zacken und Spitzen beeinträchtigt wird. Da durch die Einführung der künstlichen Butter- und Oleomargarinfabrikation dem Unschlitt die leichter schmelzbaren Theile entzogen werden und die festen Rückstände, nämlich das Stearin, zur Kerzenfabrikation verwendet wird, so hat sich der Schmelzpunkt der reinen *Stearinsäure* erhöht, wodurch es unvermeidlich ist, dafs die Kerzen beim Anzünden ablaufen, indem ein Theil des Dochtes verbrennt und die dadurch entstehende kleine Flamme die geschmolzene Stearinsäure nicht aufsaugen kann. Es ist daher nothwendig, dafs man die Stearinkerze beim Anzünden in eine horizontale Lage bringt und einigemale umwendet, bis die Stearinsäure der Kerze etwas geschmolzen ist, wodurch dieser Uebelstand vollständig vermieden wird. Manche Stearinkerzen-

(1) D. R. P. Nr. 14452 vom 2. November 1880. — (2) D. R. P. Nr. 15782 vom 28. December 1880. — (3) D. R. P. Nr. 15771 vom 25. Januar 1881.

fabrikanten helfen diesem Uebelstande dadurch ab, dafs sie der Stearinsäure Paraffin zusetzen, wodurch die Kerzenmasse leicht schmilzt, jedoch, wenn an einem Ort mehrere Kerzen brennen, ein unangenehmer Geruch entsteht, welcher besonders beim Auslöschen der Kerzen sehr lästig ist. Die Apollokerzenfabrik verwendet einen grofsen Theil des bei der Margarinfabrikation erhaltenen Stearins (Prefstalg) zu Phöbuskerzen und Secundaapollokerzen. Die *Phöbuskerzen* sind ein Gemenge von Stearinsäure und Paraffin, die *Secundaapollokerzen* sind aus Stearinsäure und Fettsäure hergestellt. Die holländischen und belgischen Fabriken verwenden sehr billiges Palmöl, erzeugen mittelst Destillation Palmitinsäure und bringen ihre schlechten Kerzen mit genau nachgeahmten Etiquetten als *Apollokerzen* in den Handel.

Werner Siemens (1) hielt einen lesenswerthen, indefs rein technischen Vortrag über die Beihülfe, welche die *Elektricität zur Verhütung und bei Bekämpfung von Feuersbrünsten* leisten kann.

Auf einen Artikel von H. Morton (2) über das *elektrische Licht*, seine Feuergefährlichkeit und Mittel gegen die letztere wird verwiesen.

J. W. Swan (3) berichtete über *elektrisches Glühlicht.*

In einem Artikel (4) der Chemical News findet sich die Beschreibung und Abbildung einer *Vacuumpumpe* und *Eismaschine* für technische Zwecke.

Oele, Fette, Harze, Gummi, Theerproducte.

C. Dege (5) untersuchte den sogenannten *Flufs der Seife*, eine zartfaserige Abscheidung, die sich in einigen Kernseifen

(1) Dingl. pol. J. **243**, 256. — (2) Chem. News **45**, 5; vgl. Chem. News **46**, 7; Monit. scientif. [3] **12**, 66, 150. — (3) Chem. News **46**, 49, 59. — (4) Chem. News **46**, 192. — (5) Dingl. pol. J. **243**, 414.

findet. Der durch vorsichtiges Behandeln mit Wasser als Rückstand bleibende Fluſs erwies sich als eine *Kalkseife*, welche 8,35 Proc. Kalk in der trockenen Substanz enthielt.

In Dingler's Journal (1) findet sich eine Reihe von Referaten aus anderen Zeitschriften über die Herstellung von *Schmierseife*. Nach E. Bingel besteht die reine ungefüllte Schmierseife wesentlich aus öls. Kali, kohlens. Kali und den Salzen in Lösung, welche die zu ihrer Darstellung verwendete Potasche enthielt. Reines öls. Kali, wie man es durch Aussalzen einer Schmierseife mit Chlorkalium darstellen kann, ist eine feste, zähe, wenig durchscheinende Masse; erst durch Zusatz einer Lösung von kohlens. und kaustischem Alkali erhält man die Schmierseife, wie sie im Handel verlangt wird, durchscheinend und geschmeidig und nicht gallertartig oder gummiartig. — Zur Herstellung der *grünen Schmierseife* verwendet man nach M. Starke namentlich Hanföl, Leinöl und Elaïn. Auf die näheren technischen Details des Artikels muſs hier verwiesen werden.

Nach P. J. Depouilly und L. Droux (2) werden zur *Gewinnung von Glycerin* die Unterlaugen der Seifensiedereien neutralisirt, eingedampft und die von den auskrystallisirten Salzen getrennten Flüssigkeiten mit Oelsäure, Oel oder Talg versetzt, so daſs auf 1 Mol. Glycerin etwas mehr als 1 Mol. Fettsäure kommt. Nun wird auf 200° erhitzt, das gebildete Monoleïn mit Kalk verseift, das wieder frei gewordene Glycerin entsprechend eingedampft, die Kalkseife aber mit einer Säure zersetzt, um die Fettsäure wieder verwenden zu können. — Um aus Seifensiederlauge das *Glycerin* mittelst Osmose zu gewinnen, empfiehlt H. Flemming (3) die Verwendung von Guttaperchapapier, welches nur die Salze, wenn auch langsam, hindurchläſst, für Glycerin aber undurchlässig ist. Dadurch wird das bei der Verwendung von Pergamentpapier erforderliche Eindampfen der Osmosewasser erspart.

(1) Dingl. pol. J. **244**, 56. — (2) Dingl. pol. J. **244**, 255 (Patent). — (3) Daselbst (Patent); vgl. das folgende Referat.

H. Flemming (1) empfahl *zur Gewinnung des Glycerins* *s den Unterlaugen der Seifenfabrikation* diese Laugen der alyse zu unterwerfen. Der Glyceringehalt der Unterlauge wankt nach vorliegenden Analysen zwischen 0,92 und 7,8 c. Um dieses Glycerin durch Destillation gewinnen zu nen, ist es nöthig, das Kochsalz zu entfernen und dieses chieht am besten durch Osmosirung der Laugen. Die gen werden zunächst mittelst Dampfheizung in passenden nen abgedampft, bis die Lauge mindestens 20 Proc. Glyn enthält. Von den vier Laugen, deren Analysen hier gen :

Spec. Gewicht	1,291	1,266	1,35	1,34
Asche . .	23,8	21,7	23,7	20,7
Glycerin . .	21,2	29,0	41,9	48,3

mte die erste aus einer Fabrik, welche mit Aetznatron arbeitet und von vornherein eine sehr concentrirte Unterlauge bis 25° B.) gewinnt. Die zweite Lauge ist nach des Fabrikanten Angabe lediglich aus Palmkernöl gewonnen und liefert den Beweis, dafs dieser Rohstoff auch in Bezug auf Glyingehalt werthvoll ist. Die dritte und vierte Lauge stammen Seifen, welche nur aus Talg gesotten sind. Der hohe ngehalt gestattete ein Eindampfen auf fast 36° B. Wenn e Lauge viel Soda enthält, so läfst sie sich weit stärker einmpfen, als eine mit viel Kochsalz, weil die erstere in heifsem asser löslicher ist als die letztere, weshalb auch beim Abkühlen r eingedampften Lauge durch Krystallisation fast nur Soda und nig Kochsalz ausgeschieden wird. Durch die beim Einmpfen erzielte gröfsere Concentration wird gleichzeitig ein an lycerin sehr reiches Product gewonnen. Die concentrirte uge wird nun mit Schwefelsäure neutralisirt, dann auf eine ncentration von 1,28 bis 1,29 eingedampft und ist nach dem kalten und Entfernen der ausgeschiedenen Krystalle zur mosirung fertig. Es gelingt durch die Osmose, den Aschenhalt der Unterlauge so weit herunter zu drücken, dafs die-

(1) Dingl. pol. J. 242, 330; D. R. P. Nr. 13953 vom 9. December 1880.

selbe, wenn sie den Osmoseapparat verlassen hat und wieder möglichst stark eingedampft worden ist, für sich allein oder mit Rohglycerin aus Stearinsäurefabriken destillirt werden kann. Der Verlust bei der Destillation ist ein geringer und das erzielte Product von einer Reinheit, welche den Anforderungen der Dynamitfabriken genügt. Es enthält, wenn auf 1,26 spec. Gewicht eingedampft, also wasserfrei, nie wägbare Mengen von Kochsalz und giebt bei der Nitrirung eine durchaus befriedigende Ausbeute an Nitroglycerin. Die Unterlaugen greifen das Pergamentpapier nicht so wie die Melasse an.

J. Bienert (1) theilte folgende Vorschrift für einen *Kitt für Aquarien, Stein, Holz und Glas mit.* Guttapercha naturalis, Pix navalis solida je 10 Thle., Terebinth. commun. 1 Thl. werden zusammengeschmolzen und zu Stäbchen gerollt, die man beim Gebrauch wie Siegellack oder geschmolzen anwendet. Je nach der Weichheit des Pix navalis ist mehr oder weniger Terpentin zu nehmen.

Ein Referat (2) in the Pharmaceutical Journal and Transactions bespricht die Darstellung von *Kitten* aus *Milch*, insbesondere *Caseïn*.

Nach W. Hempel (3) schützt man Gegenstände aus *Gummi*, wie *Stopfen*, *Schläuche* u. s. w., welche ihre volle Elasticität noch haben, vor dem Verderben, indem man sie in Exsiccatoren oder grofsen Glasbüchsen aufbewahrt, in welchen sich ein Gefäfs mit Petroleum befindet. Das einfache Aufbewahren in hermetisch schliefsenden Glasgefäfsen genügt an sich schon, um Gummi auf lange Zeit zu conserviren. Ganz zu verwerfen ist die Aufbewahrung in hölzernen Kästen. Belichtung ist, soweit thunlich, zu vermeiden. Alle hart gewordenen Gegenstände werden in kürzester Frist wieder weich, wenn man sie in einem Gefäfs mit Schwefelkohlenstoffdampf zusammenbringt. Auf die Dauer ist jedoch die Einwirkung dieses Dampfes zu stark. Es mufs darum der derart weich ge-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 21, 763. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 12 684. — (3) Ber. 1882, 914.

machte Gummi später ebenfalls in Petroleumdampf gebracht werden.

L. Naudin (1) lieferte eine Uebersicht über die verschiedenen Methoden, welche zur Darstellung von *Parfüms* und *Essenzen* dienen und beschrieb einen neuen *Apparat*, um die Extraction im luftleeren Raum und in der Kälte vorzunehmen.

G. F. Bihu (2) berichtete über die Herstellung von *Campher*.

C. Liebermann (3) besprach die in Baku von den Gebrüdern Nobel versuchte Gewinnung von *Benzol*, *Naphtalin* und *Anthracen* durch Zersetzung von Petroleumrückständen durch starke Hitze. Von so erhaltenem Rohanthracen enthielt die eine Probe 35 Proc., die andere 25 Proc. Anthracen. Das Benzol siedete von 80 bis 85°, war jedoch erst nach dem Ausfrierenlassen für Nitrobenzol brauchbar. — Hierzu bemerkt Krämer, daſs die Verarbeitung der Petroleumrückstände auf die angegebene Weise noch nicht aus dem Stadium des Versuchs getreten ist.

Aus einem Referat (4) über *Vaseline* sei hier Folgendes entnommen. Als Rohmaterialien dienen besonders Bergtheer aus dem Elsaſs und Galizien und die amerikanischen Petroleumrückstände. Dieselben sind von halbflüssiger bis salbenartiger Consistenz und je nach ihrer Beschaffenheit fällt auch die resultirende Vaseline mehr oder weniger consistent aus. Die Reinigung und Entfärbung des Rohmaterials wird erreicht durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali und nachheriges Digeriren mit Knochenkohle oder auch nur durch letztere. Ueber die Eigenschaften einer so gereinigten Vaseline von St. Johann ist Folgendes zu bemerken. Die Consistenz ist wie die aller bisher geprüften deutschen Vaselinesorten etwas schlüpfrig, nicht zähe weich wie die amerikanischen. Sie ist völlig geruchlos und geschmacklos. Beim Schmelzen liefert sie eine klare und farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer homogenen, nicht krystallinischen Masse wird.

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 586. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 809. — (3) Dingl. pol. J. **246**, 429. — (4) Chem. Centr. 1882, 319.

Kalter Alkohol von 98 Proc. löst beim Schütteln 2,2 Proc. der Vaseline. Der Verdunstungsrückstand aus der alkoholischen Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Er ist unverseifbar, also weder ein Fett, noch ein Harz. Heiſser Alkohol löst vollständig und giebt eine klare Lösung. Beim Erkalten scheidet sich die Vaseline flockig aus. Aehnlich verhält sich dieselbe gegen Benzol und Aether, in letzterem ist sie auch in der Wärme nicht vollkommen klar löslich. Durch Kalilauge, Schwefelsäure von 1,60 spec. Gewicht und Salpetersäure von 1,185 spec. Gewicht wird die Vaseline nicht verändert. Rauchende Salpetersäure färbt gelbroth, Schwefelsäure von 1,82 spec. Gewicht schwärzlichgrau. Die Säure selbst wird dabei gelbbräunlich. In der Platinschale erhitzt verbrennt die Vaseline vollständig und hinterläſst keinen Rückstand. Das spec. Gewicht beträgt 0,848. 5 g derselben absorbiren beim mehrstündigen Erhitzen mit Sauerstoff 4 bis 5 ccm, ohne daſs die Vaseline einen sauren Geruch annimmt.

J. Biel (1) untersuchte eine *russische Vaseline* (2) aus kaukasischer Naphta und fand, daſs sie in ihren Eigenschaften den sonst gangbaren Sorten Vaseline gleichkommt. Nach dem Schmelzen und Erstarren bildet sie wie die amerikanische eine Masse von zähweicher Beschaffenheit. In der Asche aus 10 g Substanz lassen sich nur Spuren von Schwefelsäure nachweisen. Um sonstige organische Verbindungen nachzuweisen, schüttelte Er 5 g Vaseline mit 50 g kochendem Wasser bis zum Erkalten, filtrirte ab und setzte zu 5 ccm des Filtrates einen Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung. Das Filtrat entfärbte sich erst nach 25 Minuten.

V. v. Ofenheim (3) lieſs sich zur *Reinigung von Ozokerit, Paraffin* u. s. w. einen Apparat patentiren. In demselben wird das zu reinigende Material geschmolzen, durch ein Reinigungsmittel und schlieſslich durch ein Filter gepreſst.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 41. — (2) Vgl. S. 1458. — (3) Dingl. pol. J. **242**, 320; D. R. P. Nr. 15058 vom 9. Juni 1880.

Nach H. Perutz (1) wird das *galizische Erdwachs* auch Darstellung des sogenannten *Kunstwachses (Ceresin, Cerotin)* wendet. Es findet besonders dort Benutzung, wo bisher gechtes und gelbes Bienenwachs gebraucht wurde, ferner für allein oder mit Stearin und Paraffin gemischt zur Darstel-g von Kerzen, zum Steifen der Wäsche, zum Formen für stische Zwecke; die geringeren Sorten dienen zum Anstreichen Wichsen der Fufsböden, zur Darstellung von Nähwachs, zwachs, Schusterwachs, zur Darstellung von farbigen Blein u. s. w. Das Wachs kommt in folgenden Varietäten : *Kenderbal* ist ein weiches, mehr oder weniger Erdöl halles Product, welches deshalb nach Erdöl riecht und viel ches Paraffin von niedrigerem Schmelzpunkt enthält. Es en nun Wachsarten von bräunlicher, bräunlichgrüner, dunkeler und hellgelber Farbe, deren Schmelzpunkt von 58 bis schwankt; einzelne besonders harte Stücke haben sogar en Schmelzpunkt von 100° und darüber. Die höher schmelzen und gelben Wachssorten kommen seltener vor und werden wegen unter dem Namen prima, hochprima oder primissima (!!) h *Plewnawachs* besser bezahlt als die dunkleren Sorten. stens wird jedoch ein Wachs von einem durchschnittlichen melzpunkte von 60 bis 66° verkauft. Ist der Schmelzpunkt er 58°, so kann man schliefsen, dafs das Wachs mehr oder iger mit Kenderbal oder Paraffinöl vermischt ist. Gutes wachs mufs sich beim Kneten zwischen den Fingern angen. Aufser den erwähnten Wachssorten kommt noch eine er dem Namen *Blasenwachs* bekannte Sorte vor. Es ist ls ein weiches, mehr oder weniger dem Kenderbal ähnliches achs, welches durch den Druck der Gase im Innern des birges hervorgeprefst wird. Das so gewonnene Erdwachs t mit den Bestandtheilen der Gebirgsschichten vermengt, in welchen es lagert; namentlich enthält es auch faserigen Gyps und Steinsalzkrystalle. Um es hiervon zu befreien, wird es über Wasser in offenen Kesseln mit directem Feuer geschmolzen,

(1) Dingl. pol. J. 242, 320.

oder, was jedenfalls vorzuziehen, mit Dampf in sognannten Dup catoren, welche aufserdem noch am Boden des Schmelzkessels ei in mehreren Windungen vorhandene Dampfschlange enthalter

C. Vernon Boys (1) berichtete über *Wasserröhren*, d durch Frost nicht bersten und empfiehlt die elliptische Form d Röhren.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Bleicherei).

E. Müller (2) stellte Versuche über die *Abhängigkeit d Wassergehaltes der Faserstoffe von dem Feuchtigkeitsgehalt d Atmosphäre an.* Dabei ergab sich allgemein, dafs die Fas substanzen das Wasser nicht so rasch aufnehmen, bezieh. a geben wie die Luft und dafs deshalb bei rasch zunehmend relativer Luftfeuchtigkeit die Werthe für den Wassergehalt d Substanzen unter, bei abnehmender Luftfeuchtigkeit dageg über den Durchschnittswerthen sich bewegen. Die Gröfse die Abweichungen ergiebt ein Mafs für die Schnelligkeit des Na folgens der verschiedenen Fasersubstanzen; diese sind ausgedrüc in Procenten des absolut trockenen Materials 0,12 bei Seide, 0, bei Flachs, 0,26 bei Baumwolle, 0,21 bei Kammzug, 0,50 l gewaschener, 0,54 bei ungewaschener Wolle. Der procentu Wassergehalt der Substanzen, bezogen auf das absolut trocke Material, läfst sich durch folgende Formel darstellen : w $(\alpha + \beta\ \varphi)\ \sqrt[4]{100 - t}$, wobei α und β folgende Werthe f die verschiedenen Substanzen gemäfs den Versuchen besitze

	α	β
Baumwolle	0,8067	0,02912
Flachs	1,233	0,03055
Seide	2,188	0,01640
Kammzug und gewaschene Wolle . .	2,800	0,02938
Ungewaschene Wolle	—	0,07413

(1) Phil. Mag. [5] 18, 244. — (2) Dingl. pol. J. 245, 210.

und φ die relative Feuchtigkeit in Procent, t die Lufttemperatur bedeutet. An diese Versuche hat E. Müller noch Bestimmungen des *specifischen Gewichtes* der betreffenden Materialien im lufttrockenen Zustande angeschlossen, die er mit Hülfe der Auftriebmethode ermittelte. Er fand hierbei :

Seide (Floret)	1,361
Seide (Crins)	1,359
Kammzug	1,314
Baumwolle	1,503
Flachs	1,465.

Ein Artikel (1) im Moniteur scientifique schildert die Darstellung des *Reispapiers*. Die feinsten Sorten desselben kommen aus Japan, wo sie aus dem Bast von den dort „Norinoki" genannten Bäumen (Hydrangea paniculata und Hibiscuis manihot) gefertigt werden. Eine andere feine Sorte wird zu Garopi aus der Rinde von Wickstroemia canescens gemacht.

F. Cross (2) machte Mittheilungen über die chemische Technologie der *Jutefaser* (3). Die Jute ist die durch Rösten abgesonderte Bastfaser einiger Corchorusarten, welche in Indien, namentlich Bengalen, gewonnen wird. Sie besteht aus sogenannter *Bastose*, einem Körper, der einen Uebergang von den Kohlehydraten zu den aromatischen Verbindungen bildet. Mit Chlor liefert sie einen chlorhaltigen Körper, welcher mit Natriumsulfit in einen fuchsinrothen Farbstoff übergeht, und mit Alkalien Cellulose und lösliche, der Gerbsäure ähnliche Stoffe liefert.

Um *Gewebe unverbrennlich* zu machen sind folgende Vorschriften (4) mitgetheilt worden. Martin empfahl 8 Thle. schwefelsaures Ammoniak, 2,5 Thle. kohlensaures Ammoniak, 3 Thle. Borsäure, 2 Thle. Borax, 2 Thle. Stärke und 100 Thle. Wasser. — Gewöhnliche Stoffe, Seide müssen 15 bis 20 Minuten mit einer auf 100° erhitzten Lösung von 15 Thln. Salmiak, 6 Thln. Borsäure, 3 Thln. Borax und 100 Thln. Wasser ge-

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 77. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 75. — (3) JB. f. 1880, 1064; f. 1881, 1008. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 322; Chem. Centr. 1882, 411.

tränkt werden. — Nach Versmann und Oppenheim bedient man sich einer Lösung von wolframsaurem Natron von 28° B., versetzt mit 3 Thln. phosphorsaurem Natron. — Pattera wendet an 3 Thle. Borax, 2,5 Thle. Glaubersalz und 20 Thle. Wasser. — Gleichman imprägnirt die Stoffe mit 40 Thln. Salmiak, 10 Thln. Borax, 5 Thln. Kochsalz und 100 Thln. Wasser. Man läfst die Zeuge zwei Stunden in dieser Lösung, windet sie leicht aus und läfst sie trocknen.

Zur Darstellung eines *unverbrennlichen Papiers* wird ein Gemenge von 5 Thln. Cellulose und 95 Thln. Asbest empfohlen (1). Eine Dinte für dasselbe wird aus einem Gemisch von Lavendelöl und Platinchlorid mit Rufs und Firnifs oder chinesischer Tusche und Gummi arabicum bereitet. Farbige Dinten werden mit den Materialien dargestellt, deren man sich in der Porcellanmalerei bedient.

E. Hoyer (2) gab folgende Qualitätsnormen für *Papiersorten* an :

	Asche Proc.	Bruchdehnung Proc.	Gewicht für 1 qm in g	Riefslänge m
1) Urkunden- und Bücherpapier, thierisch geleimt	1,0	4,0	100	5000
2) Dasselbe mit Harzleimung	2,0	3,5	100	4500
3) Kanzlei-, Brief-, Mundirpapier	2,0	3,0	90	4000
4) Conceptpapier . . .	2,0	2,5	70	3000
5) Druckpapier . . .	2,0	2,5	70	3000
6) Fliefspapier	0,4	1,5	60	1000

Feichtinger (3) beobachtete, dafs alle *Papiersorten mit Harzleimung* sauer reagirten, während dieses bei *Papieren mit thierischer Leimung* nicht der Fall war. In den (auf blaues Lackmuspapier) sauer reagirenden Papiersorten fand Er beträchtliche Mengen von Schwefelsäure und nahm an, dafs die saure

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 519. — (2) Egbert Hoyer : Das Papier, seine Beschaffenheit und deren Prüfung. München 1882; Dingl. pol. J. **246**, 441. — (3) Dingl. pol. J. **245**, 174.

Reaction von *freier* Schwefelsäure herrührt. — Dazu bemerkt Haerlin (1), dafs die geleimten Maschinenpapiere fast alle mit Harzleimung versehen sind und mehr oder weniger Neigung zeigen, Lackmus zu röthen. Dieses rührt jedoch nicht von *freier* Schwefelsäure, sondern von schwefelsaurer Thonerde zur Fixirung des Harzleims her. Hartes Fabrikationswasser erfordert grofsen Ueberschufs an schwefelsaurer Thonerde und darum röthen die Papiere einer Fabrik mit hartem Wasser Lackmus stärker, während die mit weichem reinerem Wasser hergestellten Papiere wenig oder gar nicht sauer reagiren.

Der Moniteur scientifique enthält einen Artikel (2) über einen neuen Gerbstoff *Rove*, eine Gallenart, die 27 Proc. Tannin enthält.

C. Councler und J. Schröder (3) haben gefunden, dafs das von Neubauer (4) angegebene Verhältnifs der *reducirenden Wirkung von Oxalsäure und Tannin*, nämlich 63 : 41,2 resp. 41,57 nicht richtig ist, sondern 63 : 34,30 beträgt.

W. Eitner (5) berichtete über die *Algarobilla*, die aus Chile stammende, 3 bis 3,5 cm lange, 40 bis 50 Proc. Gerbstoff enthaltende Schotenfrucht von Balsamocarpum brevisolium, zu *Gerbereizwecken*, welche mit Divi, Nebneb und Babloh einige Aehnlichkeit hat. Die Samen, welche etwa 17 Proc. des Gesammtgewichtes der Frucht ausmachen, sind dunkel gefärbt, hart und gerbstofflos. Der Umstand, dafs der Gerbstoff der Algarobilla, wenn die Frucht zerrieben ist, nahezu frei ist und daher sich leicht in Wasser löst, dafs ferner die so erhaltene Gerbstoffbrühe hellgelb gefärbt ist, macht die Algarobilla zu einem werthvollen Gerbmittel. Da der Algarobillaauszug eine fast technisch reine Gerbstofflösung darstellt, welche kein gebrauchsfähiges Leder giebt, so kann sie meist nur in Gemischen verwendet werden, wobei der Algarobilla die Aufgabe zufällt,

(1) Dingl. pol. J. **246**, 195. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 181. — (3) Ber. 1882, 1373. — (4) Vgl. W. Wohmann, C. Neubauer und C. A. Lotichius, die Schälung von Eichenrinden zu jeder Jahreszeit u. s. w. S. 36. — (5) Dingl. pol J. **244**, 80.

den Gerbstoffgehalt der übrigen Gerbmittel zu verstärken. Sie hat dabei vor den sonst verwendeten Extracten den Vorzug, dafs sie hell gefärbte Brühen giebt. In erster Linie ist sie in der Rofslederfabrikation zum Nachgerben der Spiegel zu verwenden, dann aber auch zum Nachgerben aller Arten Oberleder anstatt des gewöhnlich hierfür verwendeten Catechus oder der anderen Extracte zu benutzen. Hier kann man die Algarobilla allein für sich ohne Beimischung eines anderen Gerbstoffes in Anwendung bringen und zwar in der Weise, dafs man dieselbe ganz grob schrotet oder durch Stampfen nur so weit verkleinert, dafs die Schoten auseinandergeschlagen werden, dann 1 Thl. davon mit 40 bis 50 Thln. heifsem Wasser übergiefst und dieses einige Stunden, während man öfter umrührt, stehen läfst. Der Gerbstoff löst sich hierbei nahezu vollständig auf, wodurch man einen sehr concentrirten Auszug erhält, den man abzieht und sofort verwendet. Um auch den Rest an Gerbstoff aus dem Material zu erhalten, übergiefst man dasselbe nochmals und zwar mit kaltem Wasser und läfst einige Stunden auslaugen. Diese zweite Brühe kann man entweder als Zusatz zu den gewöhnlichen Loh- und Extractfarben, oder für eine spätere Extraction von frischem Material benutzen. Die zermahlene Algarobilla läfst sich auch gemischt mit Lohe zum Versetzen verwenden, weniger jedoch für Sohlleder, als für Vache-, Riemen- und Blanklederfärberei, da man hier einen gewissen Grad von Weichheit erlangen will und eine helle Farbe willkommen ist. Bei der Anwendung der Algarobilla in der Oberledergerberei setzt man den auf die oben angegebene Art erhaltenen Auszug im steigenden Verhältnifs den oberen Farben bei, oder benutzt ihn zum Verstärken der Versenkbrühe, oder endlich als Lösefarbe, wo eine solche zum Versenken des Oberleders gegeben wird. Auch bei Vache-, Riemen- und Blankleder kann der Algarobillaauszug zum Abtränken der Gruben benutzt werden. Ein Zusatz davon in die Farben wird hierbei unnöthig, da man schon, wenn man in Gruben Algarobillaextract bringt, durch das Auslaugen des Versetzzeuges viel stärkere Brühen für das Anstellen und Zubessern der Farben erhält.

W. Jungschläger (1) erhielt ein Patent auf ein Verfahren der *Metallgerbung* mit schwefelsaurer Thonerde, Chlornatrium, Kupfer- und Zinksalzen. Die rohe Haut wird in eine Wasserglaslösung von 4 bis 5° B. gelegt und darin von Zeit zu Zeit bewegt, bis die Haare sich entfernen lassen. Die enthaarte Haut kommt dann in eine Lösung von 2 Thln. Alaun, 0,6 Thln. Kochsalz, 0,6 Thln. Kupfervitriol und 0,2 Thln. Zinkvitriol in 100 Thln. Wasser. Während fünf Tagen bringt man die Haut in immer concentrirtere Lösungen und läſst sie endlich in der concentrirtesten, aus 10 Thln. Alaun, 3 Thln. Kochsalz, 3 Thln. Kupfervitriol und 1 Thl. Zinkvitriol in 100 Thln. Wasser bestehenden, acht Tage liegen. Darauf wird die Haut bei 20 bis 30° getrocknet und dann bei 35 bis 42° mit Talg, Stearin u. s. w. getränkt. Die eingefettete Haut wird in eine mit Soda versetzte Seifenlösung gebracht, um die Metallsalze zu fixiren und die Fette zu verseifen. Dann werden die Häute wie lohgares Leder zugerichtet.

F. A. Katschinsky (2) gab folgende Vorschrift zur Darstellung von *Collodiumwolle*. Man verdünnt 3 Thle. reine Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84 mit 1 Thl. destillirtem Wasser und bringt diese etwas verdünnte Säure portionenweise in 3 Thle. rauchende Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht. In das Gemisch, welches sich in einem hohen Glascylinder befindet, wird 1 Thl. (jedoch nicht mehr als 30 g) reinster hygroskopischer Watte eingetragen und so lange darin gelassen, bis sie ihre Härte zu verlieren beginnt, was gewöhnlich erst in drei Tagen stattfindet. Das Product hebt man dann aus der Säure und wäscht es zunächst mit durch Salpetersäure angesäuertem, dann mit reinem Wasser, bis es nicht mehr sauer reagirt.

Ein Bericht (3) der Jury über die Ausstellung von 1878 enthält auch einen Artikel über *Bleicherei*, *Färberei* und *Druckerei*.

P. Ebell (4) machte in einem Vortrage auf die Eigen-

(1) Ber. 1882, 96 (Patent). — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 795. — (3) Monit. scientif. [3] **12**, 1093. — (4) Industrieblätter **19**, 1; Chem. News **45**, 71; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 745.

schaft des *Wasserstoffsuperoxyds* als *Bleichmittel* aufmerksam. Dasselbe ist bei der Rasenbleiche das wirksame Agens. Außerdem wird es zum Bleichen von Haaren, Seide, Federn, Elfenbein und Knochen empfohlen.

Lauber und Haufsmann (1) referiren über eine Arbeit von M. Moyret betreffend das *Bleichen von Fasern mit schwefliger Säure*. Schweflige Säure dient zum Bleichen von thierischen Fasern und Stroh, während vegetabilische Fasern mit Chlor gebleicht werden. Zur Bleiche der thierischen Fasern werden gasförmige schweflige Säure oder Disulfite verwendet, auch schweflige Säure in Lösung, jedoch wirkt letztere weniger energisch. Bei Anwendung der gasförmigen Säure werden die Stoffe in einer Schwefelkammer auf Stangen aufgehängt und zwar feucht, wie sie nach dem Waschen und Schleudern aus den Centrifugen kommen. Man bedeckt sie mit einer Lage dicken Tuches, welches von Zeit zu Zeit gewaschen werden mufs, zündet den in der Kammer befindlichen Schwefel an und verschliefst die Kammer. Nach dem Abbrennen des Schwefels wird die Luft aus der Kammer ausgetrieben und werden die Zeuge mit lauwarmer Salzsäure oder Sodalösung gewaschen. Lose Wolle wird durch Behandeln mit Natriumdisulfit und nachheriges Durchziehen durch lauwarme Salzsäure gebleicht.

J. Köchlin (2) besprach die Anwendung von *Tannin* in der Färberei.

J. Hofmeier (3) wandelt zum *Ersatz des Albumins* behufs Fixirung von *Farbstoffen* auf *Fasern* Eiweifskörper und eiweifsartige Stoffe der verschiedensten Art in lösliche Proteïnate und peptonartige Stoffe um und vermischt diese Umwandlungsproducte mit Stoffen, welche die Abscheidung beziehungsweise Gerinnung des Proteïnates unter dem Einflufs von Temperaturerhöhung bewerkstelligen und vermitteln. Als eiweifshaltige Rohmaterialien werden verwendet : das bei der Fabrikation von Fleischextract abfallende unlösliche Rohalbumin, Fleischmehl,

(1) Dingl. pol. J. 246, 183. — (2) Monit. scientif. [3] 12, 274; Chem. News 46, 112. — (3) Chem. Centr. 1882, 718.

Fleischabfälle anderer Art, sowie frisches Fleisch selbst, dann das Fibrin des Blutkuchens im getrockneten und frischen Zustand, ferner Caseïn, sowohl feucht als trocken, ferner auch an Eiweifsstoffen reiche Pflanzentheile, namentlich die Malzkeime und die Prefsrückstände der verschiedenen Oelsamen, endlich die Eiweifsstoffe der Hülsenfrüchte. Die verschiedenen Eiweifsstoffe werden entweder durch Einwirkung verdünnter Säuren, wie Salzsäure, Milchsäure, in der Wärme in Lösung übergeführt, oder sie werden unter fortgesetztem Kochen mit schwachen Alkalilösungen, namentlich mit verdünnter Natronlauge gelöst. Die gewonnenen Lösungen, welche, wenn sie mit Hülfe einer Säure erhalten wurden, zunächst durch Zusatz von Natronlauge so weit alkalisch gemacht werden müssen, dafs sie keinen Niederschlag abscheiden, lassen sich durch vorsichtiges Trocknen bei 35° in feste Massen verwandeln, die gleich gewöhnlichem Albumin bei Einwirkung von Wasser löslich sind und deren Lösungen mit entsprechenden Zusätzen vermengt als Zusatz zu Farbbreien genau so verwendet werden können, wie Albumin, indem sie nach dem Aufdrucken und Dämpfen des Farbbreies durch Gerinnung die Fixirung des Farbstoffes auf der Faser vermitteln. Als solche Zusätze werden die verschiedensten löslichen Kalksalze, Magnesiasalze unter gleichzeitiger Mitverwendung von Kochsalz und schwefelsaurem Kali benutzt; es können jedoch zu gleichem Zweck auch solche Thonerdesalze, Zinksalze sowie Barytsalze verwendet werden, welche an sich die Fähigkeit haben, unter Einwirkung von Wasser und Temperaturerhöhungen sich leicht in basische Salze zu verwandeln. Als geeignetes Verhältnifs empfiehlt sich, für je 100 Thle. der in der Lösung enthaltenen Eiweifssubstanz auf das Trockengewicht bei 100° berechnet eine Menge von 1 bis 2 Thln. Kalksalz oder Magnesiasalz zu verwenden und sind von diesen insbesondere das Chlorcalcium, Chlormagnesium, die schwefelsaure Magnesia, dann namentlich der citronensaure Kalk geeignet. Die Menge des zuzusetzenden Kochsalzes beträgt auf 100 Thle. Trockensubstanz der Eiweifslösung 5 bis 6 Thle., die Menge des zuzusetzenden schwefelsauren Kali's 0,25 bis 0,4 Thle. Die

so hergestellten Mischungen lassen sich nicht eintrocknen, ohne einen in Wasser unlöslichen Rückstand zu liefern und können daher nur in flüssigem Zustand Verwendung finden. Es gelingt jedoch, durch Anwendung anderer Zusätze Mischungen zu erhalten, welche das Trocknen bei 35 bis 40° vertragen, ohne unlösliche Rückstände zu liefern, die dann in lauwarmem Wasser gelöst sich genau so verhalten wie Albumin und beim Erhitzen auf 100°, beziehungsweise beim Dämpfen gerinnen. Zu diesem Zwecke geeignete Zusätze sind Salze, welche bei gleichzeitiger Gegenwart schwach alkalischer Substanzen, wie es das Proteïnalkali ist, unter dem Einfluſs von Temperaturerhöhungen sich so zersetzen, daſs sie hierbei eine Säure abscheiden, oder daſs sich die Basicität der in ihren enthaltenen Säuren erhöhte. Hierher gehören zunächst die Salze aller gepaarten Säuren organischer Natur, insbesondere die Sulfosäuren, die sauren Ester der Schwefelsäure, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, dann aber auch die Salze der Metaphosphorsäure, Pyrophosphorsäure sowie die sauren Salze der Borsäure, die sämmtlich die Fähigkeit haben, beim Erhitzen ihrer Lösungen mit selbst nur schwach alkalischen Körpern sich unter Abscheidung des Säurehydrates zu spalten, wobei das Säurehydrat durch seine neutralisirende Wirkung auf das die Lösung des Eiweiſsstoffes oder der Proteïnsubstanz vermittelnde Natron die Abscheidung des Eiweiſskörpers in unlöslicher Form bewirkt. Besonders verwendbar erweisen sich die glycolschwefelsauren und glycolphosphorsauren, dann aber auch die glycerinschwefelsauren und glycerinphosphorsauren Salze des Kali's und Kalkes; es können jedoch auch die glycolbernsteinsauren, glycerinbernsteinsauren, dann das analoge weinsaure, citronensaure oder milchsaure Salz, namentlich aber auch die bezüglichen Thonerde-, Zinksalze und weiter die pyro- und metaphosphorsauren Salze des Natriums und Calciums verwendet werden. Die Menge des von diesen Salzen zu verwendenden Zusatzes beträgt für 100 Thle. Trockensubstanz (bei 100°) 1 bis 2 Thle., kann jedoch, wie bei den glycerinschwefelsauren Salzen des Kalks und Kali's, auch unter $^1/_2$ Proc. herabgedrückt werden, wenn der Alkaligehalt der Eiweiſslösung entsprechend herabge-

setzt wird. Solche Mischungen lassen sich bei Anwendung eines 6 bis 7 Proc. vom Trockengewicht der Eiweifssubstanz betragenden Kochsalzzusatzes vollkommen trocken erhalten und liefern dann Massen, welche einem gewöhnlichen *Blutalbumin* nicht nur völlig gleich sehen, sondern wie dieses sich leicht lösen und Lösungen liefern, die nach dem Dämpfen auf der Faser vollkommen coaguliren. Durch Anwendung möglichst farbloser Eiweifskörper wie Caseïn und Pflanzeneiweifs lassen sich auf diesem Wege sogar wesentlich lichtfarbigere Präparate darstellen, als es selbst Eieralbumin ist, dem sie an Fixirungsvermögen in Nichts nachstehen.

H. Köchlin (1) theilte Seine Erfahrungen über die Fixirung einiger künstlicher organischer *Farbstoffe mittelst metallischer Beizen* mit und zwar dienten als letztere die essigsauren Salze von Aluminium, Chrom, Magnesium und Calcium einzeln oder gemengt.

G. Saget (2) beschrieb eine Methode, auf *Indigo* weifs zu ätzen, mit gleichzeitiger Beizung der geätzten Stellen mit Thonerde. Hierzu benutzte Er die beim Dämpfen stattfindende Dissociation des Chloraluminiums in Thonerde und Salzsäure bei Gegenwart von Braunstein.

F. Goppelsröder (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Bildung von *Farbstoffen auf elektrolytischem Wege* fortgesetzt. 1) *Gleichzeitige Bildung und Fixation von Farbstoffen auf verschiedenen Fasern.* Um auf Zeug oder Papier beispielsweise *Anilinschwarz* gleichzeitig zu bilden und zu fixiren, tränkt Er die Fasern mit der wässerigen Lösung eines Anilinsalzes, bisher vorzugsweise mit der des Chlorhydrates. Alsdann legt Er dieselben auf eine auf einer isolirenden Kautschuk- oder Glasscheibe ruhenden Metallplatte, welche durch die nachfolgende Reaction nicht angegriffen wird, und die mit dem einen Pole einer galvanischen Batterie oder einer kleinen Dynamomaschine in Verbindung

(1) Chem. News **46**, 179. — (2) Chem. News **45**, 113; Monit. scientif. [3] **12**, 277. — (3) Dingl. pol. J. **245**, 225; Compt. rend. **95**, 239. — (4) JB. f. 1876, 702, 1203.

steht. Hierauf legt Er auf das feuchte Zeug oder Papier
zweite Metallplatte, welche die wieder zu gebende erha
Zeichnung oder Schrift trägt und mit dem anderen Pol
Verbindung steht. Durch Druck, während gleichzeitig ein St
hindurchgeht, wird eine Copie der Zeichnung erhalten. Je
der Leitungsfähigkeit der Lösung des angewandten Anilins
je nach der Säure des Salzes, dem Verdickungsmittel, der T
peratur und der Stärke des Stromes werden zur vollständ
Erzeugung des Schwarz einige Secunden bis höchstens
Minute gebraucht. Man kann sehr leicht und rasch mit ei
Stifte von nicht angreifbarem Metall oder von leitender K
welche die eine der Elektroden bilden, auf Zeug oder Pa
schreiben, welches mit der Lösung des Anilinsalzes getränkt
und auf einer die andere Elektrode bildenden Metallplatte r
Man kann fast mit gleicher Schnelligkeit wie auf die gew
liche Art schreiben oder zeichnen. Schrift und Zeichnung
aber nicht nur wie gewöhnlich mechanisch, sondern chemi
fixirt, weil das Anilinschwarz im Entstehen selbst auf der F
niedergeschlagen wurde. Durch unvollständige Entwickl
wird nur die Zwischenstufe zwischen Anilin und Schwarz,
Emeraldin oder eine Mischung der letzteren mit Schwarz erhalt
Als Verdickungsmittel kann Traganthgummi, Fischleim, Gelat
oder Stärkekleister dienen. Um Stränge oder Zeuge einför
schwarz zu färben, mufs man die Faser zuerst für den Str
leitend machen, indem man auf ihr beispielsweise eine sehr dü
Metallschicht niederschlägt. Taucht man sie hernach als posit
Elektrode in die Lösung des Anilinsalzes und in diese noch
negative Platinelektrode, so findet Deshydrogenation des Anil
d. h. Bildung des Schwarz auf der Faser und, im Augenbli
seiner Entstehung, dessen vollkommene Fixation auf der Fa
statt. — 2a) *Zerstörung der auf den Zeugen fixirten Farbst
und der dadurch hervorgerufenen Production von weiß
Zeichnungen auf Unisfond.* Aehnlich wie für die gleichzeit
Entwicklung und Fixirung der Farben kann man auch für d
Wegätzen oder Rongiren von auf Zeugen fixirten Farben, z.
des *Türkischroths* oder *Indigblau's* vorgehen. Man tränkt hier

ärbte Zeug mit einer Lösung von Salpeter, Kochsalz
hloraluminium, indem man sonst die gleichen Anord-
trifft. Am positiven Pole bildet sich beim Durchgehen
romes im ersten Falle Salpetersäure, in den beiden
n Fällen Chlor. Beide greifen die Farben an und bleichen
ch Umwandlung in weiſse Oxydationsproducte. Wählt
lze, woraus durch die Elektrolyse Basen frei werden,
die Rolle von Beizen spielen, so kann man durch ein
iges Färbebad neue Färbungen an den geätzten Stellen
ringen. 2 b) *Zerstörung der auf Zeugen fixirten Farb-*
nter gleichzeitiger Herstellung von Zeichnungen in neuen
gen auf Unisfond. Hat man türkischroth oder indigblau
Zeuge mit salzsaurem Anilin getränkt, so wird überall
der Strom hindurchgeht, nicht nur die Farbe weggeätzt,
Anilinschwarz hervorgebracht. 3) *Verhinderung der*
ion der Farben während des Aufdrucks kann geschehen,
nan z. B. in den Farbetrog der Druckwalze die negative
de einer Säule oder einer kleinen Dynamomaschine ein-
und indem man den Inhalt dieses Haupttroges sei es
ine Wand aus Pergamentpapier, sei es durch eine Platte
ösem Thone, oder durch eine einfache Röhre mit einem
, sehr kleinen secundären Behälter in leitende Verbindung
der dieselbe Farbe oder eine beliebige leitende Flüssig-
thält, in welche die positive Elektrode eintaucht. Es ist
negativen Pole in der Druckfarbe entwickelte Wasser-
elcher ihre Oxydation verhindert. Eine Reihe von Farbe
nden Mischungen oxydiren sich sehr schnell und bieten
gewisse Schwierigkeiten in der Druckerei, beispielsweise
lidblau, dann die durch Mischen von Propiolsäure und
nxanthogenat erhaltenen, so wie die für Anilinschwarz-
mg angewendeten Gemische. 4) Die *Küpen* können
den elektrischen Strom ebenso wie durch die bekannten
ionsmittel erhalten werden. Für die basischen Küpen
man am besten als Lösungsmittel z. B. des *Indigweiſs*
kalien und für die sauren Küpen die Schwefelsäure an.
dann die Küpen bereitet sind, kann man am besten ihre

Oxydation dadurch verhindern, dafs man die negative Elektr
eines schwachen ununterbrochenen Stromes auf sie wirken lä

Nach Jaquet (1) gelingt es in folgender Weise *chromsau Blei (Chromgelb)* als Dampffarbe auf der Faser zu fixiren.]
Verfahren beruht auf der Löslichkeit von Metallcitraten in
tronensauren Alkalien, namentlich in citronensaurem Ammoni
Man dämpft eine aus citronensaurem Blei, chromsaurem Z
und citronensaurem Ammoniak bestehende Farbe und erhält
chroms. Blei auf der Faser, das gleich solide wie durch Fär
hervorgebrachtes ist. Das citronensaure Zink geht in Lösun

G. Guckelsberger (2) hat das *Ultramarin* (3)
Neuem ausführlich untersucht und theilte Seine Beobachtun
mit. Da die besten und schönsten Farben des Handels m
oder weniger fremde Stoffe beigemengt enthalten, so mufs man
Darstellung des reinen, zur Untersuchung geeigneten Farbst
in folgender Weise verfahren. Das *Ultramarinblau* (Fabrikatic
erzeugnifs) wird, so wie es aus dem Ofen kommt, ohne es
zerreiben, mit höchstens lauwarmem Wasser aufgeweicht
durch kräftiges Aufrühren und Abschlämmen gereinigt. Be
man das Auswaschen vollendet, thut man gut, mit ka
caustischer Lauge solange zu digeriren, bis eine Probe in al
lischer Bleilösung keine Spur von Schwärzung mehr erzei
Mit der Entfernung der Salze nimmt der Farbkörper die un
genehme Eigenschaft an, thonartig zusammen zu kleben,
die in der Flüssigkeit suspendirten Farbpartikel sind so fein, c
sie durchs Filter gehen; es ist deshalb nicht möglich, hinreich
klare Filtrate zu erzielen, um die letzten Reste von Natri
sulfat zu erkennen. Bei Zusatz von neutralem essigsau
Ammoniak klebt der Farbkörper jedoch nicht zusammen
läfst sich leicht und vollständig auswaschen. Die Präpa
dürfen nicht mit Wasser ausgekocht werden, da sich sonst
triumsulfhydrat bildet und dem entsprechend der Wasserrest
in das Ultramarinblau eintritt. Ferner ist zum Zweck

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 1127. — (2) Ann. Chem. **213**, 182
(3) JB. f. 1879, 1158; f. 1880, 1377.

Trocknens zu langes und zu starkes Erhitzen zu vermeiden. Die Reinheit des Farbstoffs wird mittelst des Mikroskops festgestellt. — Um das *Ultramaringrün* rein und reichlich zu erhalten, stülpt man am besten den Tiegel, in welchem sich das Glühproduct aus Thon, Natriumsulfat und Kohle befindet, um, entleert den Inhalt als zusammenhängenden Kegel durch gelindes Aufstofsen des Tiegelrandes und durchschneidet diesen Kegel mit der Säge senkrecht vom spitzen zum breiten Theile; man unterscheidet dann auf der Schnittfläche leicht die bekannten verschieden gefärbten Schichten und kann ohne besondere Schwierigkeit gelbgrüne, grüne, blaugrüne, grünlichblaue und rein blaue Partien von einander trennen. Die beiden ersteren sind nach dem Auswaschen und Schlämmen, wobei dieselben Vorsichtsmafsregeln wie bei Blau zu beobachten sind, vollkommen gleich und bestehen unter dem Mikroskop aus vollkommen gleichartigen, meergrünen Körnern, deren Oberfläche wie facettirt erscheint. — Kieselreiches Blau aus der Hirschberger Fabrik (1 bis 4) und aus der Marienberger Fabrik (5 bis 6) geben folgende Zahlen :

	1	2	3	4	5	6
Si	19,2	19,0	19,0	19,3	19,3	19,0
Al	12,6	12,7	13,0	12,5	12,8	13,0
Na	16,5	16,8	16,5	16,8	16,1	15,9
S	14,2	14,0	13,8	13,9	14,0	14,0
O	37,5	37,5	37,7	37,5	37,8	38,1

Diese Zahlen stimmen mit der von Reinh. Hoffmann (1) gegebenen Formel $Si_6Al_4Na_6S_4O_{20}$ überein. Ein sehr schönes fast

(1) JB. f. 1879, 1154.

30 Jahre altes Ultramarin unbekannter Herkunft ergab nach vollständiger Reinigung und nach dem Trocknen bei 120°, nach Abzug von 1,0 bis 1,5 Proc. unlöslichem Rückstand :

	1.	2.
SiO_2	36,00	36,10
Al_2O_3	30,88	30,79
Na	13,94	13,98
S	9,70	9,80
Rest	9,48	9,33.

Diesem Farbstoff würde die Formel $Si_6Al_6Na_6S_3O_{24}$ resp. $Si_6Al_6Na_6S_3O_{27}$ zukommen.

Nach Vergleichung mit früheren Analysen stellte Er folgende Betrachtungen an. Da im Farbkörper für 2 Si ziemlich genau 2 Na enthalten sind, so mufs die Beschickung für 2 Si etwa 4 Na enthalten. Der Einwirkung von SO_2 bei geeigneter Temperatur ausgesetzt, kann ohne Sauerstoffaustritt aus $Na_2 + 2 SO_2 = S + Na_2SO_4$ entstehen, d. h. der nascirende Schwefel füllt die Lücken aus, welche durch den Austritt von Na_2 entstanden; man kann daher vielleicht aus $Si_2Al_2Na_4O_9$ einen Körper $Si_2Al_2Na_2SO_8$ erhalten, d. h. das oben untersuchte Ultramarinblau. Nach dieser Erwägung ist nicht Na_2S in der Verbindung, und wenn sich unter dem zersetzenden Einflufs von wässerigen Säuren H_2S oder neben diesem SO_2 entwickelt und sich zugleich Schwefel abscheidet, so geschieht dieses, weil mit dem nascirenden Schwefel sich die Bestandtheile des Wassers umsetzen. Es könnte aber auch unter Mitwirkung eines reducirenden Reagenses der Körper $Si_2Al_2Na_2SO_8$ entstehen. In letzterem Falle wird aus $4 S + 2 H_2O = S + 2 H_2S + SO_2$, im ersteren aus $4 SO + 2 H_2O = S + H_2S + SO_2 + H_2SO_4$ sich bilden; das Resultat wird wesentlich davon abhängen, ob man die Reaction von SO_2 auf H_2S mehr oder weniger vollkommen aufhebt. Die genannten Schwefelabscheidungen sind daher nicht als einfache Ausscheidungen, sondern als Zersetzungsproducte zu betrachten und deuten nicht auf die Präexistenz von Sulfiden, Sulfiten oder Sulfaten hin, noch sind die letzteren als Verunreinigungen zu betrachten. Durch Versuche, auf welche verwiesen wird, wurde allerdings bestätigt, dafs 1 S für 2 Na eintritt.

Zur Darstellung von *Ultramaringrün* wurde eine Mischung von 100 Thln. Thon, 108,5 Thln. Natriumsulfat und 12 Thln. Kohle verwendet; der Thon enthielt 53,8 Proc. SiO_2 und 45,7 Proc. Al_2O_3, das Sulfat enthielt 1,5 Proc. Kochsalz, in der Mischung waren daher für 100 Thle. Thon 34,3 Na und 23,8 S im Sulfat. Die Analyse von drei, verschiedenen Tiegeln und verschiedenen Bränden entnommenen Proben, absolut frei von blauen Beimengungen, ergab :

	1.	2.	3.	Durchschnitt
SiO_2	37,10	37,55	37,83	37,49
Al_2O_3	32,02	31,81	31,18	31,66
Na	18,98	18,88	18,98	18,94
S	6,70	6,60	6,72	6,67
O	5,20	5,14	5,29	5,24.

Diese so wie auch früher gefundene Zahlen sprechen für die Formel $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$. — Bei Anwendung von mehr als 108,5 Thln. Sulfat auf 100 Thle. Thon trat ein gelbgrüner Farbstoff auf, der die Zusammensetzung $Si_6Al_6Na_8S_2O_{25}$ zeigte. Den Farbstoff $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$ kann man mit neutraler Silberlösung kochen, ohne dafs sich metallisches oder Schwefelsilber abscheidet, den Farbstoff $Si_6Al_6Na_8S_2O_{25}$ jedoch nicht. Im ersteren Falle kann das Natrium Atom für Atom durch Silber ersetzt werden. Die Umwandlung geht ohne Anwendung von Druck sehr langsam von Statten. Nr. 1 ist nach dreitägiger, Nr. 2 nach achttägiger Digestion im Wasserbade gebildet :

	Si	Al	Na	Ag	S	O
I.	15,00	14,22	12,50	19,00	5,29	33,99
II.	12,02	11,82	4,58	39,20	4,40	27,98.

Nr. 1 entspricht der Formel $Si_6Al_6Na_6Ag_2S_2O_{24}$, Nr. 2 der Formel $Si_6Al_6Na_3Ag_5S_2O_{24}$. Das gleichzeitig in demselben Tiegel mit dem Ultramaringrün gebildete und als *Sulfatblau* bezeichnete *Ultramarinblau* entsteht aus dem Grün, indem aus demselben Natrium austritt, während Schwefel und Sauerstoff, auf Kieselerde und Alaunerde bezogen, unverändert bleiben und in letzterer Beziehung nochmaliges Abrösten mit Schwefel keine weitere Aenderung bewirkt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formeln $Si_{12}Al_{12}Na_{14}S_4O_{48}$ oder wahrscheinlicher $Si_6Al_6Na_6S_2O_{23-24}$ ausgedrückt. Dem sogenannten *Ultramarinweifs* wird die Formel $Si_{12}Al_{12}Na_{17}HS_4O_{49}$ gegeben. Auf die ausführlichen theoretischen Betrachtungen mufs verwiesen werden.

O. Wallach und B. Fischer (1) stellten eine Reihe von *Azofarbstoffen* dar, die der Hauptsache nach zu den sogenannten

(1) Ber. 1882, 22, 2814.

Disazoverbindungen (1) gehören. Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin-azo-benzol entstehen zwei Azofarbstoffe, die als α- und *β-Resorcin-disazo-benzol* unterschieden werden. Die α-Verbindung bildet verfilzte braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 213 bis 215°, sie löst sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform, sehr leicht mit bordeauxrother Farbe in wässeriger Natronlauge und mit rein rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in ein bei 183 bis 184° schmelzendes *Diacetylderivat* über, das aus Alkohol in hellbraunen, glänzenden, bei 183 bis 184° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Das *β-Resorcin-disazo-benzol* wird am besten durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge von der α-Verbindung getrennt, unterscheidet sich von derselben aber auch durch geringere Löslichkeit in Chloroform und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird die β-Verbindung in Form eines aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Krystallmehls erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 220°. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rein indigblauer Farbe, mit Kali versetzter Alkohol mit braunrother. — Bei der Einwirkung von Diazoazobenzol auf Resorcin entstehen zwei Isomere. Das eine: *α-Benzol-azo-benzol-azo-resorcin,*

(1) Wallach bezeichnet als *Disazoverbindungen* alle Azoverbindungen von der allgemeinen Formel:

$$\left.\begin{array}{r} R\text{-}N{=}N \\ R'\text{-}N{=}N \end{array}\right\} Ph,$$

wobei Ph ein Phenol bedeuten soll. *Trisazoverbindungen* nennt Er Azoverbindungen mit drei Azoresten:

$$\left.\begin{array}{r} R\text{-}N{=}N \\ R_{,}\text{-}N{=}N \\ R_{,,}\text{-}N{=}N \end{array}\right\} Ph.$$

Bei der Nomenclatur wird der zuerst eingeführte Azorest vor den Namen des Phenols, der zweite Azorest dahinter gesetzt, z. B. Azobenzolresorcinazonaphtalin ist aus Diazonaphtalin und Benzolazoresorcin entstanden. Den Disazoverbindungen sind die als *secundäre Azoverbindungen* bezeichneten Körper isomer, denen die allgemeine Formel $R\text{-}N{=}N\text{-}R_{,}\text{-}N{=}N\text{-}Ph$ zukommt; vgl. die Bemerkung Monit. scientif. [3] **12**, 480 und dazu Ber. 1882, 2820.

welches in Alkohol und Alkalien leichter löslich ist, als die isomere Verbindung, bildet ein braunrothes, bei 183 bis 184° schmelzendes Pulver, das sich in Alkohol, Aether, Chloroform löst und von Natronlauge sowie Schwefelsäure mit carminrother Farbe aufgenommen wird. — Das isomere *β-Benzol-azo-benzol-azo-resorcin* ist in Alkohol, Aether oder Chloroform unlöslich und schmilzt bei 215°. Von wässerigen Alkalien wird es nicht, von alkoholischen mit blauvioletter Farbe, von Schwefelsäure mit rein blauer Farbe gelöst. — Das aus p-Toluidin und Resorcin entstehende *p-Toluol-azo-resorcin* bildet feurigrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 187°, löst sich leicht in kaltem Alkohol und mit orangegelber Farbe in Natronlauge. Die *Acetylverbindung* schmilzt bei 98°. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid entstehen zwei in Alkalien lösliche Producte (α und α_1) und eine darin unlösliche Verbindung (β). Von den ersteren beiden ist die eine (α) in Alkohol und Chloroform löslicher, als die andere; jene, *α-p-Toluol-azo-resorcin-azo-benzol*, schmilzt bei 195 bis 196° und besitzt eine bräunliche Goldfarbe. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine gelbe, bei 175 bis 176° schmelzende *Acetylverbindung*. Das *α_1-p-Toluol-azo-resorcin-azo-benzol* schmilzt bei 241° und liefert eine gelbe, bei 195 bis 196° schmelzende Acetylverbindung. *β-p-Toluol-azo-resorcin-azo-benzol* bildet braunschwarze, bei 204 bis 206° schmelzende Kryställchen, die in Alkohol schwer, in Chloroform leichter löslich sind. Dieselben Verbindungen (α, α_1 und β) entstehen bei der Einwirkung von p-Diazotoluol auf Benzol-azo-resorcin. — Aus p-Diazotoluol und p-Toluol-azo-resorcin entstehen zwei isomere Verbindungen. Davon bildet das *α-Resorcin-disazo-p-toluol* gelbe verfilzte Krystallnadeln, die schwer in Alkohol und kaltem Chloroform, leicht löslich in siedendem Chloroform sind und bei 255 bis 256° schmelzen. Das isomere *β-Resorcin-disazo-p-toluol* schmilzt bei 202 bis 203° und löst sich vor dem Umkrystallisiren aus Chloroform mit rother, später mit blauer Farbe in Schwefelsäure. — *Resorcin-azo-o-toluol* bildet ziegelrothe Krystallnadeln, die bei 175 bis 176° schmelzen. Die *Acetylverbindung* schmilzt bei 74 bis 75°. *α-Resorcin-disazo-o-toluol* besteht aus braunrothen, verfilzten

Nadeln vom Schmelzpunkt 194 bis 195°. Die *β-Verbindung* ähnelt der Paraverbindung. *Naphtalin-azo-resorcin* schmilzt gegen 200°. Hieraus entsteht mit Diazobenzol ein bei 156° schmelzendes *Naphtalin-azo-resorcin-azo-benzol.*

E. Blondel (1) berichtete über das aus *Diazoxylol* und einer alkalischen Lösung von *β-Naphtoldisulfosäure* entstehende *Xylidinponceau.* Je nach der angewendeten Disulfosäure wird ein mehr gelbes oder mehr carminrothes Ponceau erhalten. Der Farbstoff ist in Wasser leicht löslich (bis zu 100 g im Liter), ebenso in Essigsäure, wenig löslich in Alkohol oder Glycerin. Zu den Pflanzenfasern besitzt er keine Affinität, dagegen eine sehr starke zu den thierischen, welche er ohne Vermittelung eines Mordants sehr lebhaft und lichtächt färbt. Die Farbe widersteht kochendem Wasser sehr gut, besonders wenn man das Ponceau mittelst eines Barytsalzes fixirt hat; in schwach alkalischen Lösungen oder in Seifenbädern verschwindet sie vollständig. Obwohl sich die Ponceaufarben an der Luft ziemlich gut halten, bleichen sie doch unter dem längeren Einfluſs directer Sonnenstrahlen. Tannin und Pflanzenfarbstoffe, Gummi oder Stärke sind ohne Wirkung auf das Ponceau. Verdünnte Schwefelsäure, Indigschwefelsäure, Salzsäure verändert die Farbe nicht; in concentrirtem Zustande macht Schwefelsäure die Farbe noch lebhafter. Salpetersäure führt das Roth in kurzer Zeit in Orangegelb über. Zinnchlorür reducirt unter Entfärbung. Chlor und Hypochlorite in jenem verdünnten Zustand, wie sie beim Bleichen der Baumwolle angewendet werden, entfärben die wässerige Ponceaulösung nur langsam; caustische und kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung. Die Acetate von Blei und Thonerde fällen das Ponceau in Form eines Lackes, dessen Bildung durch Essigsäureüberschuſs verhindert wird; die Fällung ist stets, namentlich bei Thonerdeacetat, unvollständig; dagegen wird das Ponceau mittelst löslicher Barytsalze vollständig gefällt. Der Lack ist merklich bläulicher als die ursprüngliche Lösung und ein Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure stört die Fällung

(1) Dingl. pol. J. 244, 458.

mittelst der Barytsalze nicht. Der Lack ist unlöslich in heifsem wie in kaltem Ueberschufs des Fällungsmittels, löst sich dagegen in einer grofsen Menge kalten Wassers, schneller in heifsem. Kochsalz giebt einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag. Zinnchlorür erzeugt in verdünnter Lösung einen orangerothen Niederschlag, der beim Trocknen durch einen Ueberschufs des Reagenses entfärbt wird.

Die *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin* (1) erhielt Patente zur Darstellung von folgenden *Farbstoffen*. Gelbe, braune und rothbraune Farbstoffe werden durch Paarung von *Resorcinazofarbstoffen* mit Diazoverbindungen erhalten. — Aus dem zwischen 225 bis 250° siedenden Antheil des Steinkohlentheers, welcher *Methylnaphtalin* und *Dimethylnaphtalin* enthält, werden Amidoverbindungen oder Oxyderivate dargestellt und zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet. — Durch Erhitzen von Methylalkohol mit Phenolen und Chlorzink entstehen homologe Phenole, aus denen Azofarbstoffe gebildet werden können.

R. Krügener (2) hat sich ein Verfahren zur Darstellung *gelber, rother und violetter Farbstoffe* durch Einwirkung von Diazoverbindungen des *Amidoazobenzols* und deren Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole und Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren patentiren lassen. Um einen *rothen Farbstoff* herzustellen, der in der Nüance der reinen Cochenille fast gleichkommt und der mit *Ponceau 3 R* bezeichnet wird, verfährt man, wie folgt: 50 kg schwefelsaures Amidoazobenzol oder 47 kg salzsaures Amidoazobenzol werden in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen des Gefäfses langsam eingetragen und darauf im Wasserbade auf 60 bis 70° (im Innern) allmählich so lange erwärmt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Es hat sich dann die Disulfosäure des Amidoazobenzols gebildet. Aus dem Natriumsalz wird in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit die

(1) Dingl. pol. J. **246**, 200. — (2) Ber. 1882, 94 (D. R. P. Nr. 16482 vom 14. November 1879).

Diazoazobenzoldisulfosäure dargestellt. Andererseits löst man 29 kg *β-Naphtol* mit 16 kg Aetznatron in so viel Wasser, daſs beim Erkalten alles gelöst bleibt, kühlt darauf stark ab (3 bis 5°) und läſst nun die Diazoazobenzoldisulfosäure langsam unter Umrühren zuflieſsen. Der Farbstoff bildet sich sofort, er wird ausgesalzen, filtrirt, gepreſst und durch Umlösen gereinigt. Die Homologen des Amidoazobenzols geben ebenfalls schöne orangerothe und rothe Farbstoffe. Das β-Naphtol kann hierbei auch durch *α-Naphtol, Phenol* oder durch *Dioxynaphtalin* ersetzt werden. Auch das Amidoazonaphtalin giebt mit *α-* und β-Naphtol, mit Phenol und Dioxynaphtalin einen schön rothen Farbstoff. Die Phenole können durch deren Mono- oder Disulfosäuren ersetzt werden. Ferner kann man gemischte Amidoazoverbindungen anwenden : z. B. Anilin wird mit der genau berechneten Menge von salpetrigsaurem Natron und Salzsäure in Diazobenzolchlorid übergeführt, die Lösung dieses Chlorids mit der gleichfalls genau berechneten Menge von Xylidin gemischt; es bildet sich dabei das Diazobenzolamidoxylol, welches durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin in die isomere Amidoazoverbindung verwandelt wird. Die Darstellung der Sulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geschieht analog derjenigen der Disulfosäure des Amidoazobenzols, wobei man, wenn die Monosulfosäure dargestellt werden soll, so viel rauchende, 14 Proc. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure nimmt, daſs der Anhydridgehalt in derselben einem Molekül der gemischten Amidoazoverbindung entspricht, und zur Darstellung der Disulfosäure entsprechend zwei Moleküle Anhydrid nimmt. Die Mono- und Disulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen liefern mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure diazotirt Diazoverbindungen, welche mit Naphtalin, Dioxynaphtalinen und Phenol gelbe, rothe, violette und blauviolette Farbstoffe geben. Die Diazoverbindungen der gemischten Amidoazoverbindungen bilden mit den Mono- und Disulfosäuren der Naphtole, der Dioxynaphtaline und des Phenols ebenfalls Farbstoffe, welche in der Nüance röther oder bläulicher sind, als die vorgenannten. Aus der Monosulfosäure des Amidoazobenzols und Homologen erhält man mit *α*-

und β-Naphtol, Phenol und Dioxynaphtalin rothe und violette Farbstoffe, von denen der mit β-Naphtol erhaltene der schönste ist. — Fr. Gräfsler (1) hat das vorstehende Verfahren in so fern weiter ausgedehnt, als Er ein Patent auf die Diazotirung der von Ihm (2) dargestellten Amidoazobenzolsulfosäuren und der Einwirkung der von Krügener (siehe oben) erhaltenen Diazoazobenzolsulfosäure auf Resorcin, Orcin und deren Sulfosäuren genommen hat. Ferner sind Gräfsler die Farbstoffe patentirt worden, die auf Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf die Naphtole, Resorcin, Orcin und Dioxynaphtalin entstehen, so wie die betreffenden Sulfosäuren.

Die Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld (3) haben die Entdeckung gemacht, dafs bei der Sulfurirung des β-Naphtols mit 2 Thln. Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur (50 bis 60°) und kurzer Dauer neben der bereits bekannten, von Schäffer (4) entdeckten *Monosulfosäure des β-Naphtols* eine *isomere* Säure erhalten wird. Dieselbe unterscheidet sich von der ersteren dadurch, dafs ihr neutrales Natronsalz in Alkohol löslich ist, und dafs sie Nitroproducte liefert. Bei der Einwirkung der Diazoverbindung der Amidoazobenzolmonosulfosäure entsteht ein als *Croceïnscharlach* bezeichneter Farbstoff. Bei Anwendung freien Amidoazobenzols anstatt der Sulfosäure zeigt der Farbstoff eine etwas gelbere Nüance. Die Homologen des Amidoazobenzols liefern blaurothe, Diazobenzol und Homologe rothgelbe Farbstoffe, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen ziegelrothen Farbstoff. Die neue β-Naphtolsulfosäure giebt mit Salpetersäure von 50 Proc. bei 40 bis 50° Nitroproducte, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich und schöne gelbe Farbstoffe *(Croceïngelb)* sind. — Dieselben (5) gaben später an, dafs statt der englischen Schwefelsäure von 66° B. auch ein Gemisch letzterer mit einigen Procenten Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin zur Sulfuri-

(1) Ber. 1882, 95. — (2) JB. f. 1879, 1174. — (3) Ber. 1882, 1351 (Patent); Dingl. pol. J. **246**, 348 (Patent). — (4) JB. f. 1869, 489. — (5) Ber. 1882, 3104 (Patent).

rung des β-Naphtols angewendet werden kann. — Dieselben (1) stellten aus der neuen β-Naphtolmonosulfosäure mit der *Diazoverbindung* aus der Naphtylaminmonosulfosäure einen rothen Farbstoff dar. — Von Denselben (2) wurden aus Diazoazobenzolsulfosäuren und α- und *β-Naphtylamin* braune Farbstoffe dargestellt.

Nach C. Liebermann (3) liefert das *Anthrol* mit Diazoverbindungen Farbstoffe, deren Nüance der der entsprechenden Naphtolfarbstoffe sehr ähnlich ist.

J. v. Hörmann (4) studirte das Verhalten des *Epichlorhydrins* gegen *Amine* und hat durch Oxydation der auf diese Weise erhaltenen Condensationsproducte *Farbstoffe* dargestellt. Beim vorsichtigen Erhitzen von Epichlorhydrin mit *Anilin* (gleiche Moleküle?) während einer bis zwei Stunden auf circa 120° entsteht ein dicklicher Syrup, welcher der Hauptsache nach aus dem salzsauren Salz einer (wahrscheinlich secundären) Base besteht. Durch Oxydation der Base oder des Salzes mit Chloranil entsteht ein blauvioletter Farbstoff. Aus 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Epichlorhydrin entsteht unter denselben Bedingungen ein blauvioletter Farbstoff von grofsem Glanze. Wie Anilin verhalten sich die Homologen desselben und zwar werden mit dem Eintritt von Methylgruppen mehr rein blaue Nüancen erhalten. Die Basen lassen sich am besten darstellen, wenn man Benzol als Verdünnungsmittel anwendet, zwölf Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt, dann langsam im Oelbade das Benzol abdestillirt und hierbei bis 130 bis 140° geht. Die Oxydation geschieht am besten mit Chloranil und zwar entweder in wässeriger Lösung oder im trocknen Zustand. In beiden Fällen ist die Abscheidung der Hydrochinone durch rauchende Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure angezeigt. *o-Toluidin* giebt ein rothstichiges, *Xylidin* ein grünstichiges Blau. Das schönste grünstichige Blau wurde durch Oxydation der Verbindung aus 2 Mol. Epichlorhydrin und 1 Mol. *p-Toluidin* erhalten. Die

(1) Ber. 1882, 3104 (Patent). — (2) Ber. 1882, 3104 (Patent). — (3) Ber. 1882, 510. — (4) Ber. 1882, 1541.

gewonnenen Producte zeigen vollkommen das Ansehen wahrer Farbstoffe, lebhaften Kupferbronceglanz und sind in Wasser löslich. Da die Farbstoffe durch kochendes Wasser sich leicht zersetzen und ihre Färbekraft gering ist, so sind sie technisch nicht brauchbar. Bei Anwendung der Lauth'schen Reaction (1) auf die Base aus 2 Mol. Epichlorhydrin und 1 Mol. Anilin entsteht neben einem fuchsinrothen Farbstoff ein dem Methylenblau sehr ähnlicher, aber leicht zersetzlicher Farbstoff. Bei Aminen mit mehr Amidogruppen können mit jeder Amidogruppe 2 Mol. Epichlorhydrin in Reaction treten. Aus *Phenylendiamin* und *Toluylendiamin* entstehen Producte, welche bei der Oxydation in braune und gelbe Farbstoffe übergehen. 1 Mol. Epichlorhydrin verbindet sich auch mit 2 und 3 Mol. Amin, es mufs aber das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt werden. Die entstehenden Verbindungen geben Farbstoffe von unansehnlicher rothvioletter bis rothbrauner Nüance. Die Farbstoffe scheinen zu den chinolinartigen Körpern (2) zu gehören. Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit tertiären Basen und Chlorzink bilden sich Condensationsproducte, die bei der Oxydation mit Chloranil ebenfalls Farbstoffe geben, welche aber nicht besonders schön und überdies unlöslich in Wasser sind.

O. Fischer und Ch. Rudolf (3) machten Mittheilungen über einen aus *Acetanilid* und Chlorzink bei 250 bis 270° entstehenden neuen Farbstoff, den Sie als *Flavanilin* bezeichnen. Zur Darstellung desselben wird die Rohschmelze mit Salzsäure ausgekocht und aus dieser Lösung der Farbstoff durch Aussalzen unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron abgeschieden und durch Wiederauflösen und Abscheiden gereinigt. Den eigentlichen Farbstoff bilden die einfach-sauren Salze einer starken zweisäurigen Base, die auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali aus der verdünnten wässerigen Lösung der Salze zuerst als milchiger Niederschlag abgeschieden wird. Nach kurzer

(1) JB. f. 1876, 1185. — (2) Durch Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol, Epichlorhydrin und Schwefelsäure entsteht in der That gewöhnliches *Chinolin* (G. S.). — (3) Ber. 1882, 1500.

Zeit bilden sich in der Flüssigkeit lange farblose Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol löslich sind. Aus Benzol bildet die Base zolllange weiſse Prismen. Sie hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$. Bei 97° schmilzt sie, bei hoher Temperatur ist sie unzersetzt flüchtig. Gegen Reductionsmittel wie Zinn oder Zink in saurer Lösung zeigt der Körper eine groſse Beständigkeit. Das *saure Salz* der Base : $C_{16}H_{14}N_2 . 2 HCl$ bildet farblose Nadeln oder warzenförmige Aggregate, die schwer in concentrirter Salzsäure, sehr leicht dagegen in Wasser löslich sind, wobei aber Dissociation unter Bildung des gelben Salzes eintritt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit etwas essigsaurem Natron und Kochsalz, so wird nach einigem Stehen das einfach-saure Salz in prachtvollen gelbrothen Prismen abgeschieden, die auf der Oberfläche einen blaurothen, glänzenden Schimmer zeigen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Das *Platinsalz* bildet einen schwer löslichen, schwach gelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag. Jodäthyl liefert das in rubinrothen Nadeln krystallisirende *jodwasserstoffsaure Aethylflavanilin*, woraus mit Ammoniak das *Aethylflavanilin* als farblose harzige Masse abgeschieden wird. Wird Flavanilin mit überschüssigem Anilin und etwas Benzoësäure auf 170° erhitzt, so entsteht *Phenylflavanilin*, welches schön krystallisirt und gelbgefärbte Salze bildet. Durch salpetrige Säure wird das Flavanilin in das bei 238° schmelzende *Flavenol* : $C_{16}H_{13}NO$ verwandelt, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. In verdünnter Natronlauge ist es löslich, in Ammoniak unlöslich. Es sublimirt in glänzenden Blättchen. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Flavenol eine bei 128° schmelzende Verbindung. Die Salze des Flavenols mit Säuren krystallisiren meist sehr schön. Das *salzsaure Salz* scheidet sich aus der nicht zu sehr verdünnten Lösung in langen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Salzsäure. Das *schwefelsaure Salz* bildet ebenfalls Nadeln. Das *Platinsalz* ist sehr schwer löslich in Wasser. Es scheidet sich aus der heiſsen Lösung in gelb gefärbten Nädelchen ab. Durch Destillation des Flavenols mit

Zinkstaub entsteht das über 360° siedende *Flavolin* : $C_{16}H_{13}N$ welches in einer Kältemischung erstarrt. Die wiederholt aus Ligroïn unkrystallisirten Krystalle schmelzen bei 64 bis 65°. Das Flavolin bildet einige sehr schwer lösliche Salze. Das *Pikrat* krystallisirt in gelben Blättchen, das *Chromat* ist ein aus Büscheln bestehender, sehr schwer löslicher Niederschlag. Das *salzsaure Salz* krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in langen, farblosen Prismen.

H. Brunner (1) untersuchte das *Verhalten* von *Nitrokörpern gegen Phenole in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln.* Er erhielt mit Nitrobenzol einerseits und *Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol* oder *p-Kresol* andererseits keine Farbstoffe. *Phenol* und *Thymol* lieferten rothe Körper, *Orcin* einen rothen, braun fluorescirenden Farbstoff. Das beste Resultat wird mit *Resorcin* erhalten. Man erhitzt 2 Thle. Resorcin (2 Mol.) mit 1 Thl. Nitrobenzol (1 Mol.) und 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei sich das Gemisch bei 100° nach einiger Zeit rothbraun färbt, und ein Tropfen desselben mit Ammoniak eine rothe, grün fluorescirende Flüssigkeit giebt. Hierauf wird bis auf 150° erhitzt, wonach die Masse eine blauviolette Färbung annimmt, und endlich in 50 bis 100 Thln. kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich ein rothbraunes Pulver aus, das sich theilweise in dem Wasser mit gleicher Farbe auflöst. Das Pulver sowohl als auch die Lösung geben mit Basen, besonders mit Ammoniak, eine fuchsinrothe, zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeit. Das Pulver ist eine Sulfosäure. Fügt man zu der alkalischen Lösung der Salze Brom im Ueberschuſs und gieſst dann in verdünnte Schwefelsäure, so setzt sich ein rothbraunes, krystallinisches Pulver ab, das sich in Alkohol zu einer roth fluorescirenden Flüssigkeit löst, die mit Alkalien blauviolett wird und Seide mit derselben Nüance anfärbt. Gieſst man die Schmelze nun in 10 Thle. Wasser und erhitzt dann das Gemisch einige Zeit auf dem Sandbade, bringt später auf ein Saugfilter und wäscht aus, so hinterbleibt ein schwarzgrünes Pulver, das sich in Alkalien

(1) Ber. 1882, 174.

rosaroth mit intensiv grüner Fluorescenz löst. Dasselbe Resultat wird erzielt beim Erhitzen der obigen Mengen Resorcin und Nitrobenzol mit nur 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink auf 135 bis 140°. Nach einiger Zeit tritt eine heftige Reaction ein; es bildet sich eine braunschwarze, glänzende, in Aether unlösliche, in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe sich lösende Masse, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein braunschwarzes, elektrisches Pulver bildet, das sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe zu einer äufserst stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; schüttelt man diesen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak eine rosarothe, prächtig chromgrün fluorescirende Lösung. In alkalischer Flüssigkeit mit Brom im Ueberschufs behandelt liefert der Körper ein gelbes Bromderivat, das sich in Alkalien ohne Fluorescenz löst. Neben der grünfluorescirenden Verbindung wird noch eine blaufluorescirende erhalten, wenn man die Schmelze mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Barytsalz zur Trockne verdampft und mit Alkohol auszieht. Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniak eine mattblaue Fluorescenz, während das zurückbleibende Barytsalz sich in Wasser mit grüner Fluorescenz auflöst. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich mit den von Barth und Weidel (1) erhaltenen Condensationsproducten des Resorcins identisch. *Nitroalizarin* liefert mit Rohrzucker und Schwefelsäure ein braunes Condensationsproduct, das sich in Ammoniak mit rother, in Natronlauge mit blauer Farbe löst.

Nach G. Damm und L. Schreiner (2) läfst sich durch Erhitzen von *Phenol* und *Bernsteinsäure* kein dem Phenolphtaleïn (3) analoger Körper erhalten. Dagegen konnte durch Erhitzen von *Bernsteinsäureanhydrid* mit *Resorcin* im Luftbade bei 140°, leichter und sogar schon aus Bernsteinsäure bei Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorzink ein dem

(1) JB. f. 1877, 562. — (2) Ber. 1882, 555. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 432.

Fluoresceïn sehr ähnlicher Körper erhalten werden. Dieser schon von Malin (1) erwähnte braune amorphe *Farbstoff* ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. In concentrirten heifsen Salzlösungen, besonders Chlorzinklösung, löst er sich in geringer Menge und scheidet sich beim Erkalten in blutroth durchscheinenden, metallisch glänzenden Krystallen aus. In Alkalien löst er sich mit einer das Fluoresceïn an Intensität übertreffenden grünen Fluorescenz. Das neutrale Natriumsalz giebt mit Metallsalzen schön gefärbte Niederschläge. Mit Brom verbindet sich der Körper sehr leicht zu einem dem Eosin sehr ähnlichen Körper, dessen Natriumsalz Wolle und Seide fast ebenso wie Eosin, nur mit einem Stich ins Blaue färbt. Aus *Pyrogallol* und *Bernsteinsäure* entsteht bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln eine braunschwarze, ebenfalls krystallisirbare Verbindung, die sich in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit blauer Farbe auflöst. Auch *Weinsäure* bildet leicht mit Resorcin und Chlorzink geschmolzen einen in alkalischer Lösung fluorescirenden Farbstoff und ebenso geben *Citronensäure*, Glycerin, *Oxamid*, ja sogar *Dextrin*, *Traubenzucker* und *Rohrzucker* braunrothe Körper, die sich in Alkalien mit grüner bis blauer Fluorescenz lösen. Da aber auch reines Resorcin bei längerem Erhitzen mit Chlorzink auf 140° in einen in Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz und orangerother Farbe löslichen Körper übergeht, so ist zu vermuthen, dafs letzterer den obigen Condensationsproducten beigemengt ist und einige sogar aus dem gleichen Körper bestehen. — Hierzu macht M. Nencki (2) eine Bemerkung.

H. Köchlin und O. N. Witt (3) erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung *blauer* und *violetter Farbstoffe*. Die *Nitrosoderivate* tertiärer aromatischer *Amine* oder *Phenole* bilden mit alkalischen Lösungen von Phenolen bei gewöhnlicher Temperatur Farbstoffe. Zusatz von Reductionsmitteln beschleunigt die Reaction. — Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn schwach

(1) Ber. 1871, 664; JB. f. 1866, 634. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 269. — (3) Ber. 1882, 92.

alkalische, neutrale oder schwach saure Mischungen von Phenolen mit Paramidokörpern mit Oxydationsmitteln behandelt werden. So giebt *p-Amidodimethylanilin* mit einer alkalischen Lösung von *α-Naphtol* bei Einwirkung von Kaliumdichromat und Essigsäure einen blauen Farbstoff. — Man kann diese Farbstoffe auch auf der Faser bilden, indem man z. B. den Stoff mit einer Lösung von α-Naphtolnatrium imprägnirt und nach dem Trocknen mit einer Lösung von *Nitrosodimethylanilin*chlorhydrat bedruckt, welcher ein in Gegenwart von Alkali wirkendes Reductionsmittel (Zinnoxydul, Traubenzucker) zugesetzt ist. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen. Man kann auch erst das Reductionsmittel und dann ein Gemisch der beiden genannten Körper auftragen. Oder man kann den Baumwollenstoff mit einer verdickten Lösung von Amidodimethylanilin und α-Naphtolnatrium bedrucken, dämpfen und dann durch eine Lösung von Kaliumdichromat ziehen. Die Farbstoffe werden als *Indophenole* (1) bezeichnet.

A. Pabst (2) berichtete über das *Indophenol* und Köchlin's *Solidviolett.* 1) Das *Indophenol* gehört in die Klasse der von Meldola (3) entdeckten Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin beziehungsweise Nitrosodiäthylanilin und ähnlichen Nitrosokörpern auf Phenole oder Metadiamine, oder durch Oxydation von Amidodimethylanilin u. s. w. in Gegenwart von Phenolen entstehen. Das Indophenol entsteht durch gleichzeitige Oxydation von Amidodimethylanilin und α-Naphtol mittelst Kaliumdichromat oder Chlorkalk. Es ist unlöslich in Wasser und läſst sich zu einer Küpe wie Indigo reduciren. Das reducirte Indophenol hat eine groſse Affinität zur animalischen Faser. Man kann auch Baumwolle mit Indophenol färben, da letzteres sich jedoch beim Dämpfen zersetzt, so muſs man es in reducirtem Zustande fixiren. Die beste Beize ist Zinnoxydul. Zur Bereitung einer Farbe wird folgende Vorschrift als die beste empfohlen : Indophenol 100 g, Essig-

(1) Dingl. pol. J. **242**, 162; vgl. JB. f. 1881, 1333. — (2) Bull. soc. chim. [2] **38**, 160. — (3) JB. f. 1879, 508.

säure ½ l, essigs. Zinn von 20° B. ½ l, Gummi 400 g werden, bis Lösung eintritt, erwärmt und nach dem Erkalten mit 100 g essigsaurer Thonerde versetzt. Letztere dient nur dazu, eine lebhaftere Nüance hervorzubringen. Nach dem Druck dämpft man eine bis zwei Stunden, läfst dann zwei Minuten durch eine einprocentige Lösung von Kaliumdichromat passiren, erhitzt auf 50° und wäscht und seift. Das Indophenol liefert ein tiefes Blau, das gegen Licht und Seife ächter (?) und billiger als Indigo ist, aber es wird durch concentrirte Säuren zerstört. Mit Resorcin und Orcin erhält man eine Art Pflaumenviolett. Dieselben Nüancen, aber weniger ächt, werden erhalten, wenn man das Zeug mit Naphtolnatrium präparirt, mit einer Mischung von Nitrosodimethylanilin und Traubenzucker bedruckt, dann dämpft und mit Chromat behandelt. Je nach der Anwendung des Phenols erhält man mehr blaue oder grüne Violette. 2) Das von Köchlin dargestellte *Gallocyanin* oder *Solidviolett* entsteht bei der Einwirkung von *Nitrosodimethylanilin* auf Tannin, Gallussäure, Catechin u. s. w. und besitzt nach der Art der angewendeten Körper eine mehr oder weniger blaue Nüance. Dieses Violett bildet sehr schöne Salze, besonders mit Anilin, womit grüne Krystalle erhalten werden. Es färbt Wolle und Seide marineblau und widersteht dem Licht und allen Reagentien. Seine Beize auf Baumwolle ist Chromoxyd. Zur Bereitung der Farbe dient folgende Vorschrift: Violett in Teigform ¼ l, Gummiwasser ¾ l, Essigsäure $^1/_{10}$ l, essigsaures Chrom $^1/_{10}$ l. Nach dem Druck wird gedämpft und geseift. Zum Färben führt man die Stränge zwei bis dreimal abwechselnd durch Lösungen von salpetersaurem Chrom und Soda und färbt dann mit Violett aus. Das aus Gallussäure oder Tannin erhaltene Product löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Es färbt Thonerde- und Eisenbeizen, aber diese Farben sind nicht seifenächt. Dagegen ist die aus Catechin erzeugte Farbe, die sich in Schwefelsäure mit blaugrün löst, gegen kochende Seife beständig.

O. Fischer (1) hat sich die Darstellung von *violetten und blauen Farbstoffen* aus *p-Mononitrobenzaldehyd* patentiren lassen. Das Verfahren besteht darin, dafs durch Condensation von p-Nitrobittermandelöl mit secundären oder tertiären aromatischen Aminen Nitroleucobasen des Triphenylmethans gebildet werden, deren Reductionsproducte durch Oxydation direct oder nach vorangegangener Methylirung, Aethylirung, Benzylirung oder Phenylirung in Farbstoffe übergehen. Die durch directe Oxydation der Leucobasen erzeugten Farbstoffe lassen sich ebenfalls methyliren, äthyliren, benzyliren oder phenyliren und liefern Farbstoffe. Die auf dem einen oder andern Wege erhaltenen Farbstoffe lassen sich in Sulfosäuren überführen. *Diphenylamin* (12 Thle.) liefert mit Chlorzink (12 Thle.) und p-Nitrobittermandelöl (12 Thle.) ein grünlichgelbes *Nitrodiphenyldiamidotriphenylmethan,* aus welchem durch Reduction *Diphenyl-p-leukanilin* entsteht. Aus letzterem wird durch directe Oxydation mit Arsensäure, Nitrobenzol, Quecksilbersalzen violettes *Diphenylpararosanilin* : $C_{31}H_{27}N_3O$ gebildet. Durch Phenyliren entsteht aus Diphenylparaleukanilin ein Triphenylparaleukanilin, woraus durch Oxydation Triphenylpararosanilin erhalten wird.

O. Fischer (2) gab an, dafs die Herstellung von *p-Nitrodiamidotriphenylmethan* aus p-Nitrobittermandelöl und salzsaurem Anilin zur technischen Herstellung von Farbstoffen nicht geeignet sei, da bei Anwendung der Salze, welche das Anilin mit leicht flüchtigen Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w. bildet, zunächst 2 Mol. Anilin sich mit 3 Mol. Nitrobittermandelöl zu einer *Substanz* $C_6H_4(NO_2)CH=(C_6H_4-N=CH-C_6H_4-NO_2)_2$ verbinden, die erst bei langem Kochen mit starken Säuren Nitrodiamidotriphenylmethan abspaltet. Wendet man hingegen die Salze der primären Anilinbasen mit schwer flüchtigen, resp. nicht flüchtigen Säuren an, so reagiren 2 Mol. *Anilin* resp. *o-Toluidin* mit 1 Mol. Nitrobittermandelöl und bilden direct die Nitrobase. 15 Thle. p-Nitrobittermandelöl

(1) D. R. P. Nr. 16707 vom 1. Februar 1881; Ber. 1882, 92 (Ausz.). — (2) D. R. P. Nr. 16766 vom 31 December 1881; Ber. 1882, 100 (Ausz.).

und 30 Thle. Anilinsulfat, oder 15 Thle. p-Nitrobittermandelöl und 30 bis 32 Thle. eines Gemenges von schwefelsaurem Anilin und schwefelsaurem o-Toluidin werden mit 20 bis 30 Thln. Chlorzink im Wasser- oder Dampfbade so lange erhitzt, bis das p-Nitrobittermandelöl fast vollständig verschwunden ist. Ein geringer Zusatz von Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, z. B. Alkohol, befördert die Reaction sehr. Die so erhaltenen Nitroleukobasen können mit Oxydationsmitteln, z. B. Quecksilberchlorid, behandelt, oder erst reducirt und dann durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden. — Nach Demselben (1) kann die Nitroleukobase durch einen Procefs direct in *Rosanilin* übergeführt werden, wenn mann sie mit Metallsalzen behandelt, welche auf die Nitrogruppe reducirend wirken und gleichzeitig Sauerstoff und die Methangruppe übertragen. Man erhitzt z. B. 1 Thl. p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Thln. festem Eisenchlorür unter Umrühren auf 160 bis 180°, bis eine homogene, bronzeglänzende Schmelze entstanden ist. Aus der Schmelze gewinnt man durch Auslaugen mit Salzsäure Rosanilin. An Stelle des Eisenchlorürs kann man auch andere reducirende Metallsalze, z. B. Zinnchlorür anwenden.

E. Thomas und O. N. Witt (2) erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung eines *blauen Farbstoffs*. Derselbe wird aus dem Indulin (3) erzeugt. Die Indulinbase, $C_{18}H_{15}N_3$, wird durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin dargestellt. Das Amidoazobenzol wird durch molekulare Umlagerung aus Diazoamidobenzol erhalten, wobei Anilin als Lösungsmittel dient. Die Masse ist gleich weiter zu erhitzen, wobei sie unter Ammoniakabspaltung in Indulin übergeht. Durch Erhitzen von 100 Thln. salzsaurem Indulin mit 45 Thln. salzsaurem Anilin und 200 Thln. Anilin auf 160 bis 170° läfst sich ein blauer Farbstoff erhalten. Die Schmelze wird mit Alkohol gewaschen. Die feinen messinggelben Krystalle des Farbstoffs werden abfiltrirt. Anstatt fertiges Indulin zu nehmen,

(1) D. R. P. Nr. 16750 vom 8. Februar 1881; Ber. 1882, 101 (Ausz.). — (2) Ber. 1882, 968 (Patent). — (3) JB. f. 1877, 490.

kann man, vom Diazoamidobenzol ausgehend, den Farbstoff in einer Operation darstellen, wobei zweckmäſsig etwas salzsaures Anilin zugesetzt wird. Der Farbstoff ist in Alkohol völlig unlöslich; das Natriumsalz seiner Sulfosäure ist in Wasser löslich. Er giebt eine grünblaue Nüance. Seine Zusammensetzung ist $C_{36}H_{27}N_5 . HCl$.

Auf ein Referat (1) von Lauber und Steinheil über Arbeiten von Witz (2), welche die Anwendung von *Vanadin* für *Anilinschwarz* betreffen, sei hier verwiesen.

Lauber und Hauſsmann (3) berichten über *Indigofärberei*. Nach V. Lehr werden in Pondichery in ein unglasirtes Gefäſs 1,5 kg gestoſsene Körner von Cassia tora (Acacia orig. Ind.) gegeben und dieselben mit Wasser mehreremale ausgekocht, die gesammten Auskochungen vereinigt, eine Handvoll gelöschten Kalk, 12 kg Indigo von geringer und 3 kg Indigo von besserer Qualität, sowie 360 Liter Wasser zugegeben. Man bedeckt das Gefäſs und läſst 24 Stunden stehen. Tags darauf rührt man jede Stunde bis Mittags um und nach vierstündiger Ruhe wird 1/2 Karren voll Sodaasche und ein Korb (1/4 Para = 18 Liter) gelöschter Kalk zugefügt. Fünf Tage nachher ist das Bad fertig und je nach der Qualität des angewendeten Indigos hinreichend zum Färben von 15 bis 20 Stücken zu 15 m Länge. Man muſs mehrere solcher Bäder zur Verfügung haben, um methodisch arbeiten zu können, — daher geht die Zahl der Farbkufen von 9 bis 18 — und zwar färbt man zuerst die Waare in schon gebrauchten Bädern leicht an. Vor Allem wird die Rohwaare zwei Stunden in Wasser eingelegt und, nachdem sie gut abgetropft ist, färbt man sie wie angegeben im schwächsten Bade leicht blau an, zieht sie heraus, taucht sie einen Augenblick in Wasser und trocknet sie an der Sonne. Nach dem Trocknen bringt man die Waare in das zweite Bad, welches etwas stärker ist als das erste, worauf man, ohne zu waschen, wieder an der Sonne trocknet. Auf ganz dieselbe Weise werden die Stücke durch alle übrigen Bäder gezogen. Nach dem letzten

(1) Dingl. pol. J. 244, 187. — (2) JB. f. 1880, 1381. — (3) Dingl. pol. J. 245, 266.

Bade wird die Waare gewaschen, getrocknet und behufs Beschwerung mit einer Abkochung von Eleusina coracana behandelt, einer Art schwarzer Hirse (Indisch Kévaron, eine Grasart von 1,2 m Höhe, deren Körner von den Eingeborenen wie Reis gegessen wird). Nach dem Trocknen wird die Waare vierfach zusammengelegt und auf dicken Stämmen des Tamarindenbaumes mit breiten Knütteln von demselben Holze geschlagen. Dies geschieht, um jenen Kupferglanz hervorzubringen, welcher bei den afrikanischen Käufern so beliebt ist; auch ersetzt diese Behandlung, allerdings in höchst primitiver Weise, das bei uns gebräuchliche Kalandern. Um eine Menge von 300 m zu färben verwendet man gewöhnlich 3 kg Indigo von besserer und 12 kg Indigo von geringerer Qualität, 3 Liter gelöschten Kalk und 18 Liter Kévaron und Sodaasche. — Zum *Drucken mit natürlichem Indigo* erhielt am 14. December 1881 J. Ribbert für Oesterreich (1) ein Patent. Nach Demselben wird der im Handel befindliche natürliche Indigo mit Aetznatronlauge von 20° B. 24 Stunden lang eingeweicht und in einer Indigomühle gemahlen. Von Zucker möglichst freies Dextrin wird mit Wasser zu einem guten Brei verarbeitet, der gemahlene Indigo zugerührt, die Masse in einem Doppelkessel, welcher mit Wasser fortwährend gekühlt werden kann, gegeben und ganz allmählich trocknes Aetznatron in solchen Mengen zugeführt, daſs unter fortwährendem Rühren die Temperatur nicht über 31° steigt. Ist das Aetznatron aufgelöst, so läſst man die Masse etwa 6 Stunden unter Luftabschluſs stehen und druckt sie, wenn stark verdickt, auf vorher imprägnirtes Zeug auf. Das Zeug wird mit Traubenzucker behandelt, aufgedruckt, getrocknet und wird in einem continuirlichen Dampfapparat etwa fünf Minuten feuchten Dämpfen ausgesetzt. Hierbei wird der Indigo durch den Dampf mit Hülfe des Zuckers und des Aetznatrons reducirt. In der direct darauf folgenden Wasserpassage wird er 30 Minuten lang oxydirt und dann das Zeug getrocknet. Die Verhältnisse, welche übrigens je nach dem zu erzielenden Ton innerhalb weiter

(1) Auch D. R. P. Nr. 20586.

Grenzen wechseln können, sind folgende : 2 kg Indigo, 4,4 kg Natron, 500 g Dextrin, 6,8 Liter Wasser, 26 Proc. Traubenzucker. — Nach Ansicht des Referenten ist das Verfahren von Ribbert nicht neu, sondern wird seit Jahren von Schlieper und Baum in Elberfeld zum Druck sehr schöner einfarbiger Muster bis zur dunkelsten Nüance angewendet.

Der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* (1) wurden folgende Patente auf die Darstellung des *künstlichen Indigo's* (2) ertheilt. Die Aether der *o-Nitrophenylpropiolsäure* lassen sich mit alkalischen Reductionsmitteln, z. B. Ammoniumsulfhydrat, in *Indogensäureäther* verwandeln. Der Aethyläther der Indogensäure krystallisirt in farblosen, bei 120 bis 121° schmelzenden Prismen, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende *Acetylverbindung* und beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht *Aethylindogensäureäthyläther*, welcher bei 98° schmilzt. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf o-Nitrophenylpropiolsäureäther entsteht der damit isomere *Isatogensäureäther* (3). Zur Darstellung desselben wird 1 Thl. o-Nitrophenylpropiolsäureäther in 10 bis 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingetragen und die entstandene dunkelrothe Lösung mit Wasser gefällt. Der sich abscheidende Isatogensäureäther kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten werden. Durch saure Reductionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, wird Isatogensäureäther in *Indogensäureäther* übergeführt. Indogensäureäther liefert durch Verseifung mit Säuren und Alkalien *Indogensäure*. Indogensäureäther wird zu diesem Zweck in die drei- bis fünffache Gewichtsmenge eines bei 160 bis 180° schmelzenden Natronhydrats eingetragen, bis kein ferneres Aufschäumen von Alkoholdämpfen wahrnehmbar ist, das entstandene Product unter Abkühlung in überschüssige Schwefelsäure eingetragen und die

(1) Ber. 1882, 2279, 2649; Dingl. pol. J. **245**, 138; **246**, 40. — (2) JB. f. 1879, 478; f. 1880, 582; f. 1881, 497, 1325. — (3) JB. f. 1881, 497.

ausgeschiedene freie Indogensäure filtrirt. Die *Indogensäure*, $C_8H_6NO-CO_2H$, schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwicklung. In reinem und trocknem Zustande ist dieselbe weiſs und färbt sich nur langsam blau. In verdünnter alkalischer Lösung geht sie bei Berührung mit Luft oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel vollständig in *Indigoblau* über. Aus Indogensäure entsteht durch Kohlensäureabspaltung *Indogen*, C_8H_7NO. Dasselbe ist etwas in heiſsem Wasser mit gelblichgrüner Fluorescenz löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure, wie schwach basische Eigenschaften. Behandelt man eine concentrirte Lösung von Indogen in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man eine Lösung des bekannten indoxylschwefelsauren Kali's. Indogensäureäther, Indogensäure und Indogen liefern bei Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und anderer Oxydationsmittel Indigoblau. In Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen die Sulfosäuren des letzteren. Indogensäure und Indogen gehen in Berührung mit Ammoniak und atmosphärischem Sauerstoff in der Kälte schnell und glatt in Indigo über. Diese Farbstoffbildung läſst sich auch auf der Faser vornehmen. Indigoblau bildet sich auch durch Zusatz von sauren Oxydationsmitteln wie Eisen oder Kupferchlorid zu den Auflösungen von Indogensäure oder Indogen. Auf Zusatz von Isatin zu Indogenlösung scheidet sich das dem Indigoblau isomere *Indirubin* ab. Derselbe Farbstoff bildet sich auch unter Kohlensäureabspaltung beim Zusatz von Isatin zu einer erwärmten Lösung von Indogensäure in wässerigem kohlensaurem Natrium. Durch Kochen einer wässerigen Lösung der *o*-Nitrophenylpropiolsäure erhaltenes *o-Nitrophenylacetylen* kann durch Behandlung mit ammoniakalischem Kupferchlorür in die Kupferoxydulverbindung übergeführt werden. Wird diese darauf mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium behandelt, so entsteht ein bei 212° schmelzender Körper : *o-Dinitrodiphenyldiacetylen* $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C-C{\equiv}C-C_6H_4(NO_2)$. Durch Behandlung des letzteren mit rauchender Schwefelsäure wird das isomere *Diisatogen* dargestellt, welches sich durch Reductions-

mittel in *Indigblau*, durch concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol in *Indoïn* überführen läſst. Ein anderes Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigo's beruht auf der Umwandlung des Isatogens oder des Diisatogens in Verbindungen mit schwefliger Säure. Man kocht zu diesem Zweck o-Nitrophenylpropiolsäure mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von Ammoniumdisulfit, bis die genannte Säure völlig verschwunden ist, oder man behandelt o-Nitrophenylacetylen in derselben Weise. Zur Entfernung der schwefligen Säure setzt man dann noch essigsaures Baryum hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr getrübt wird und filtrirt ab. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit liefert mit Reductionsmitteln (z. B. Zinkstaub und Ammoniak) behandelt *Indigblau*. — Durch Condensation des o-Nitrobenzaldehyds mit *Brenztraubensäure* in Gegenwart nicht alkalischer Condensationsmittel entsteht *o-Nitrocinnamylameisensäure*, welche durch Alkalien leicht in *Indigblau* übergeht. Letzteres entsteht auch direct, wenn man *o-Nitrobenzaldehyd* in Gegenwart von Alkalien mit Brenztraubensäure, Aceton oder Aldehyd in Berührung bringt. Z. B. werden 10 Thle. o-Nitrobenzaldehyd in 15 Thln. Aceton gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 3 Thln. Natronhydrat in 130 Thln. Wasser vermischt. Die schnell und ohne äuſseres Erwärmen eintretende Abscheidung des Indigblau's ist in zwei bis drei Tagen beendet.

H. Schmid (1) machte Mittheilungen über die Anwendung von *künstlichem Indigo*. Die *o-Mononitrophenylpropiolsäure* (2) wird in Form einer gelblichen Paste mit 25 Proc. Trockengehalt in den Handel gebracht. Ein schwaches Reductionsmittel in alkalischer Lösung genügt bei einer Temperatur von 31°, um das Blau gut fixirt auf dem Gewebe entstehen zu lassen. Das bisher angewendete xanthogensaure Natron (3) ist in technischer Beziehung nicht praktisch. Das Xanthogenat gestattet die Desoxydation der Nitrophenylpropiolsäure ohne Beihülfe einer hohen Temperatur oder von Dampf, letzterer ist sogar schädlich. Die gewöhnlichen Reductionsmittel, welche seine Mitwirkung nöthig

(1) Dingl. pol. J. 245, 302. — (2) JB. f. 1880, 583. — (3) JB. f. 1881, 1325.

haben, liefern schlechte Resultate, indem sich Orthonitrophenylacetylen und Isatin an Stelle von Indigblau bilden. Er hat für das xanthogensaure Natron den Sulfoharnstoff und zwar in denselben Verhältnissen wie das erstere benutzt. Zur Hervorbringung der Reaction braucht man jedoch eine höhere Temperatur (30°), was den Vortheil bietet, daſs sich die Druckfarbe besser hält. Ein anderer groſser Vortheil ist die Abwesenheit jedes schlechten Geruches. Die mit xanthogensaurem Natron bereitete Farbe kann wegen der leichten Veränderlichkeit nicht lange aufbewahrt werden. Um diesem Uebelstande abzuhelfen kann man das Gewebe mit xanthogensaurem Natron klotzen, wobei für 1 Liter Bad 200 bis 300 g nothwendig sind. Das mit Propiolsäure bereitete Blau ist lebhafter als das mit künstlichem Indigo erzeugte und widersteht sogar stärker Reibungen und Seifen. Das künstliche Blau läſst sich leicht mit Anilinschwarz, Cachou, überhaupt mit allen in Folge von Oxydation entstehenden Farben combiniren. Auch mit Dampffarben ist dieses der Fall; nur muſs man zuerst das Blau sich vollständig entwickeln lassen und die Waare ja nicht beim Druck dämpfen. Wegen seiner reducirenden Wirkung läſst sich das xanthogensaure Natron auch als Reserve für Anilinschwarz anwenden. Eine Farbe bestehend aus 60 Gummi Senegal (1 kg für 1 Liter), 20 Pfeifenerde (800 g für 1 Liter), 10 xanthogensaurem Natron und 10 Wasser reservirt auch das stärkste Anilinschwarz. Die im Schwarz enthaltene Säure setzt die Xanthogensäure in Freiheit, die sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff umsetzt und auf diese Weise reducirend wirkt. Auf dieselbe Art kann man auch Indigblau unter Anilinschwarz reserviren. Das Blau wirkt selbst reservirend, wird aber dadurch fast zerstört. Druckt man über Propiolblau Anilinschwarz, so erhält man an den Berührungsstellen der beiden Farben ein helles Blau, während das übrige das Schwarz nicht berührende Blau die gewöhnliche dunkle Tönung giebt. Setzt man nun zu 1 Liter Propiolsäureblau weitere 100 g xanthogensaures Natron, so reservirt letzteres das Schwarz vollständig. Die Eigenschaft des xanthogensauren Natrons, Kupfersalze unter Bildung von xanthogensaurem Kupfer

gelb zu färben, gestattet die Herstellung eines gemischten
Dasselbe widersteht Säuren und verdünnten Alkalien ı
trägt Seifen. Das Gelb ist sehr rein und lebhaft und
seinen hellen Tönen dem Cadmiumgelb ähnlich.

G. Stein (1) lieferte einen Ueberblick über die .
dung des *Alizarins* in der *Kattundruckerei* und *Färberei*
unterscheidet im Allgemeinen *gelbstichiges* und *blaustichi*
zarin; ersteres enthält mehr *Flavopurpurin* oder *Ant*
purin, letzteres hauptsächlich Alizarin. Aufserdem wer
Farbstoffe durch gewisse Fabrikmarken unterschieden (2)
fixirt das Alizarin auf der Faser für Roth mit Thone
dant, für Violett mit Eisenbeize, für Braun mit Chro
das Nitroalizarin wird als Orange mit Thonerdesalzen b
während es mit Chrommordant Cachoufarben liefert. A
blau wird nur mit letzterer Beize befestigt. Sowohl zum
wie zum Druck ist es unerläfslich, dafs die zu veredelnde
möglichst weifs gebleicht vorhanden ist. — *Alizarin für R*
Druck. Der gut gebleichte Kattun wird durch ein B
einer Auflösung oder Emulsion von Türkischrothöl (Ri
sulfosäure) in destillirtem Wasser genommen und zwar i
hältnifs von 1 : 10 : 15 : 25 oder zu 50, je nachdem d
centgehalt des Türkischrothöls ist und je nachdem Vorversu
günstigste Resultat ergeben. Der geklotzte Stoff wi
messingenen Cylindern getrocknet und mit den Dampffar
Roth, beziehungsweise Rosa bedruckt. Als Fixationsmitt
jetzt gewöhnlich Rhodanaluminium, seltener essigsaure o
petersaure Thonerde. In kupfernen oder zinnernen]
wird folgende Farbe gekocht :

Alizarinroth I.

750 g Weizenstärke
4700 g Wasser
750 g Alizarin 20 Proc. gelbstichig
750 g Alizarin 20 Proc. blaustichig
400 g essigsaurer Kalk von 15° B.
1000 g Essigsäure von 6° B.
580 g Traganthschleim $^1/_9$.

(1) Dingl. pol. J. 244, 311. — (2) Vergl. G. Schultz, die Ch
Steinkohlentheers (Braunschweig 1882) S. 950.

Ist dieses geschehen, so werden
800 g Olivenöl hinzugerührt und wird das Ganze erkalten lassen. Vor dem Druck werden zugesetzt:
540 g essigsaure Thonerde von 12° B.
860 g salpetersaure Thonerde von 15° B.
18 g oxalsaures Zinnoxyd und auf
10000 g gestellt.

Kalt zusammengesetzt werden:

Alizarinroth II.

6700 g Stärke-Traganth-Verdickung
1200 g Alizarin 20 Proc. gelbstichig
400 g essigsaurer Kalk von 15° B.
800 g Olivenöl
900 g Rhodanaluminium von 19° B.

Alizarinrosa A.

7800 g Stärke-Traganth-Verdickung
430 g Alizarin 20 Proc. blaustichig
444 g Wasser
156 g essigsaurer Kalk von 15° B.
263 g Olivenöl
312 g essigsaure Thonerde von 12° B.
166 g oxalsaures Zinnoxyd
429 g Essigsäure von 6° B.
10000 g.

Nach dem neueren Verfahren wendet man statt der letzten drei Bestandtheilen 312 g Rhodanaluminium von 19° B. und 595 g Wasser an.

Die aufgedruckten Farben werden getrocknet, jedoch nicht zu scharf, und darauf die Gewebe durch den englischen Anilinfixirapparat eine Minute geführt. Dann werden die Stücke eine Stunde gedämpft, sei es einzeln in eisernen Kästen unter Druck, sei es mit neueren Einrichtungen breit im Strang. Um die rothe Farbe zu aviviren läfst man die Stücke entweder durch ein Kreidebad gehen und seift nachher, oder treibt sie nach dem Seifen durch einen Dampfchlorapparat. Oefters wird nach dem Seifen und Chloren noch eine Avivage im geschlossenen Kessel unter Druck vorgenommen, etwa im Verhältnifs von 28 g Zinnsalz, 45 g krystallisirter Soda und 7 Liter dünner Seifenlösung auf 200 Liter Wasser. Sollen aufser den sich von

selbst beim Druck ergebenden weifsen Partien noch besondere Figuren unter Alizarinrosaüberdruck neben Alizarinroth und Rosa hergestellt werden, so bedient man sich als Reserven des Zinkvitriols oder des weins. Chromoxyds. Nach dem Druck, Ueberdruck und Dämpfen werden diese Artikel wie die gewöhnlichen Dampfroth-rosa-Artikel weiter behandelt. — *Alizarin für Roth zum Färben (Unis).* Bei Anwendung einer Klotzmaschine (Hot flue) wird die weifse Waare zuerst in verdünntem Türkischrothöl vorgerichtet im Verhältnifs von 1 : 15 : 20 bis 25, dann getrocknet und oxydirt. Dann wäscht man die Stücke in reinem Wasser, am besten breit, und trocknet. Die aufgerollte Waare wird nun zweimal auf dem Hot flue geklotzt und zwar mit einem 3 bis 5° B. starken Mordant, gebildet durch Doppelzersetzung von gleichen Theilen holzessigs. Blei und Alaun. Man trocknet nicht zu scharf und hängt die Stücke bei feuchter Wärme bei 28 bis 33° zum Oxydiren auf, oder führt sie bei 43° durch eine Oxydationskammer. Hierauf nimmt man sie breit drei Minuten durch ein Bad aus Kuhmist und Kreide bei 63 bis 75° und wäscht sie rein. Sie sind fertig zum Ausfärben. Wird eine Druckmaschine benutzt, so werden auf derselben die mit dem Türkischrothöl zugerichteten Stücke mit zwei Klotzwalzen gepflascht. Der Mordant mufs in diesem Falle eine Verdickung haben. Nach dem Trocknen und der Oxydation führt man breit durch ein Bad von Wasserglas, Kreide und Kuhmist, wäscht und, um die Verdickung ganz zu brechen, bringt man die Stücke nochmals $^1/_2$ Stunde in dasselbe Bad und wäscht wieder. Das Färben selbst wird entweder in Stücken zu 120 m, oder im Strang längere Zeit, oder breit in einigen Minuten vorgenommen. Auf 120 m Gewebe 80 cm breit gebraucht man etwa 1 kg Alizarin von 20 Proc. Die zum Färben benutzten Nebenbestandtheile sind verschieden, je nach dem Ton, welcher erzielt werden soll, ob gelblicher, bläulicher oder reines Roth verlangt wird. Danach schwankt auch die Temperatur von 63° bis zum Kochen. Eine grofse Rolle spielt noch das Wasser dabei, ob man es ohne Zusatz verwenden kann, oder ob es corrigirt werden mufs durch Hinzufügen von

Schwefelsäure, Kalk, Kreide oder essigsaurem Kalk von 15° B. Ein erprobtes Verhältniſs sind 8 Thle. Alizarin von 20 Proc. auf 4 Thle. Türkischrothöl von 60 Proc. und 1 Thl. pulverisirtem Schmack. Man läſst in einer Stunde bis 75° steigen und ¼ Stunde auf dieser Temperatur verbleiben. Nach dem Waschen, Trocknen und einer Oelpräparation wird eine Stunde mit Druck gedämpft, dann ¼ bis ½ Stunde bei 75° geseift, für [illegible]0 m 500 bis 750 g Marseiller Seife. Nach dem Trocknen werden die Stücke entweder links appretirt, oder sie erhalten [illegible] Appretur noch eine Auflösung von Oel, oder man verwendet [illegible] für Möbelartikel mit Schwarzdruck. Ueber die Herstellung [illegible] Figuren und die Combination von Alizarin mit Anilinschwarz sei auf das Original verwiesen. Für *Alizarinviolett* wird folgende Vorschrift empfohlen :

1200 g Alizarin von 20 Proc. blaustichig
1200 g Wasser
800 g Essigsäure von 6° B.
600 g essigsaurer Kalk von 15° B.
1000 g holzessigsaures Eisen von 11° B.
5600 g Verdickung

10000 g.

[illegible] wird dieses Violett je nach dem gewünschten Ton rein gedruckt oder [illegible] einer Mischung, die aus 1 Thl. Farbe und 1, 2 oder 3 Thln. Weizenstärke [illegible] Spur gebrannter Stärke und Wasser besteht.

Zur Herstellung eintöniger *Alizarinbraun*artikel wird eine aus

2500 g holzessigsaurem Eisen von 14° B.,
25000 g holzessigsaurer Thonerde von 14° B.
und 550 g Glycerin von 28° B.

bereitete und mit Wasser auf 6° B. gestellte Farbenbrühe empfohlen. Ein mit Chrommordant erzeugtes Dampfalizarinbraun entsteht aus :

1200 g Alizarin blaustichig von 20 Proc.
1200 g essigsaurem Chrom von 18° B.
800 g krystallisirtem essigsaurem Baryt
1300 g Wasser
6000 g Verdickung.

Nitroalizarin liefert mit salpetersaurer Thonerde ein schönes

seifen- und chlorechtes Dampforange, mit salpeteressigsaurem Chrom ein brauchbares Dampfcachou.

Man verwendet z. B. :

7096 g Verdickung
1740 g Nitroalizarin von 15 Proc.
814 g salpetersaure Thonerde von 15° B.
350 g essigsauren Kalk von 10° B.

Will man das röthliche Orange nach Gelb herüberziehen, so bewirkt man das durch Zusatz von salpetersaurem Blei und nachherigem Chromiren. Die Farbe wird haltbarer durch Ersatz der salpetersauren Thonerde durch Rhodanaluminium. Wie beim Alizarinorange, so druckt man auch beim *Alizarinblau* am besten die Farben auf mit Türkischrothöl zugerichtete Waare :

5640 g Verdickung
2820 g Alizarinblau von 10 Proc.
630 g essigsaures Chrom von 16° B.
910 g salpetersaure Magnesia von 15° B.

Die Farbe ist seifenecht und chlorecht und wird am besten nach den Dämpfen durch dünnes Kalkwasser geführt, um ein reines Weifs zu erzielen.

A. Müller-Jacobs (1) gab ein Verfahren zur Darstellung *türkischrother Farblacke* und *Farbpulver* aus Alizarin an. Man löst in 1400 ccm Wasser 50 g Türkischrothöl, giebt 15 g Alizarin von 22 Proc. hinzu, ferner 0,2 g Tannin, bringt die Flüssigkeit langsam zur Siedehitze und versetzt sie nun allmählich in kleinen Portionen unter Umrühren mit 60 ccm einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde von 1,1014 spec. Gewicht, welche zuvor mit 22 Proc. krystallisirter Soda versetzt wurde. Man kocht sodann fortgesetzt während einer Stunde; der Lack scheidet sich allmählich aus, was man durch Zugabe geringer Mengen Essigsäure befördern kann. Man wäscht den Niederschlag wiederholt mit Aether, um überschüssige Fettsäure zu entfernen, trocknet und pulverisirt den prachtvoll carminrothen Rückstand, oder reibt ihn mit Glycerin zusammen, um ihn als

(1) D. R. P. Nr. 18593 vom 10. September 1881; Ber. 1881, 1468 (Ausz.).

Paste zu verwenden. Durch Anwendung verschiedener Alizarinsorten können bläuliche und gelbliche Nüancen, durch Vermehrung oder Verminderung des Thonerdequantums können hellere oder dunklere Töne erzielt werden. Diese Lacke enthalten neben Alizarin und Thonerde noch gewisse Mengen Fettsäuren und Oel, welche durch Waschen mit Aether, Schwefelkohlenstoff, caustischen Alkalien u. s. w. nicht zu entfernen sind; diese bedingen den Lüstre des Lackes. Von den Alizarinthonerdelacken unterscheiden sie sich durch ihre Beständigkeit gegen schwache Säuren und Alkalien. In feinster wässeriger Suspension zeigt der Farbkörper Dichroïsmus, ähnlich dem von Eosin, und eignet er sich in diesem Zustande besonders unter Zugabe von Säuren zum Rosafärben, namentlich von Seide. Die so erhaltenen Farben sind vollständig lichtecht. Durch Verwendung von Eisenbeizen an Stelle der Thonerdelösungen können ähnliche *violette*, durch Alizarinblau an Stelle von Alizarin können entsprechende *blaue* Farbkörper erhalten werden.

Lauber und Haufsmann (1) referirten über *Alizarinblau S.* Das hier besonders zu Erwähnende ist in einer Patentschrift der badischen Anilin- und Sodafabrik enthalten. Nach derselben wird das Alizarinblau S in folgender Weise dargestellt. Man rührt Alizarinblau (Paste von 10 bis 12 Proc. Trockengehalt) mit einer concentrirten Lösung von 25 bis 30° B. zusammen und filtrirt nach 8 bis 14 Tagen von dem unveränderten Alizarinblau ab. Die Lösung enthält die aus Natriumdisulfit und Alizarinblau gebildete Doppelverbindung, welche durch Verdampfen der Lösung bei niederer Temperatur oder durch Aussalzen in fester Form gewonnen wird. Die braunrothe Lösung des Farbstoffs scheidet auf Zusatz von starken Säuren oder Soda oder beim Erwärmen auf 70° Alizarinblau ab. Die Auflösung kann aber mit Essigsäure, Weinsäure und deren Kalk-, Magnesia- und Chromsalzen versetzt werden, ohne dafs bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung oder Lackbildung eintritt. Man kann daher die Mischung in Lösung der Textilfaser

(1) Dingl. pol. J. **246**, 92.

zuführen und dann das Alizarinblau durch Dämpfen bei 70 bi 100° fixiren.

P. Förster (1) verglich die *Farbstoffe der chinesische Gelbbeeren*, der *Kapern* und der *Raute* mit dem *Quercitrin* un *Quercetin* (2). Das *Glycosid* der Gelbbeeren (*Sophora japonic* L.) liefert beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure 46,8 Proc. einer gelben, dem Quercetin sehr ähnlichen, in ihre Derivaten aber verschiedenen Substanz und 57,56 Proc. *Iso dulcit*. Er bezeichnet das Glycosid als *Sophorin* und das Spal tungsproduct als *Sophoretin*. Das Sophorin läſst sich nicht wi das Quercetin unzersetzt bromiren, sondern spaltet sich durc Einwirkung der sich reichlich entwickelnden Bromwasserstoff säure in Isodulcit und *bromirtes Sophoretin*, welches von Tetra bromquercetin verschieden ist. Das Sophoretin ist demnach auc von dem Quercetin verschieden. Das Glycosid der Kapern, da *Rutin*, spaltet sich in 46,74 bis 48,92 Proc. eines gelben Kör pers und 57,24 bis 57,79 Proc. *Isodulcit*. Das Glycosid de Gartenraute (Ruta graveolens) lieferte bei der Spaltung 45,4(resp. 46,47 und 44,47 Proc. Quercetin und 55,54 resp. 55,8(Proc. Zucker als Isodulcit berechnet.

J. J. Hummel und A. G. Perkin (3) theilen zur Darstel lung von *Hämateïn* (4) folgende Vorschrift mit. Man löst käuf liches *Campecheholz* in etwas heiſsem Wasser auf, giebt nac der Abkühlung einen Ueberschuſs von Ammoniak zu und läſst die so erhaltene Lösung der Ammoniakverbindung des Hämat oxylins unter häufigem Umrühren an der Luft stehen, oder leitet, um die Umwandlung des Hämatoxylins in Hämateïn zu beför dern, eine Zeit lang Luft durch die Lösung. Der dunkel pur purrothe Niederschlag der Ammoniakverbindung des Hämateïns setzt sich langsam ab; er wird abfiltrirt und ausgepreſst. Von diesem Niederschlage werden 40 g in 1 Liter heiſsem Wasse aufgelöst und 30 bis 160 g Essigsäure von 1,04 spec. Gewich zugegeben. Man erwärmt hierauf die Lösung einige Zeit au

(1) Ber. 1882, 214. — (2) JB. f. 1879, 860. — (3) Ber. 1882, 2337 Chem. Soc. J. 41, 367, 379. — (4) JB. f. 1858, 478; f. 1859, 520; f. 1871 484; f. 1875, 847; f. 1882, 1152.

dem Wasserbade, um das amorphe Hämateïn so gut als möglich aufzulösen, filtrirt nach der Abkühlung, behandelt das auf dem Trichter zurückbleibende Hämateïn drei- bis viermal mit heifser verdünnter Essigsäure und dampft die sämmtlichen Filtrate auf dem Wasserbade ein. Nach einiger Zeit setzen sich kleine Krystalle von Hämateïn ab. Nach Zusatz von Essigsäure wird filtrirt und werden die Krystalle mit Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Hämateïn bildet kleine Krystalle mit gelblichgrünem Metallglanz, die sich beim Reiben in ein rothbraunes Pulver verwandeln. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure schwer löslich. Von Ammoniak wird es mit schön braunvioletter, von verdünnter Natronlauge mit hellrother, von concentrirter Natronlauge mit purpurner Farbe aufgelöst. An der Luft wird die Farbe der alkalischen Lösungen nach und nach roth und zuletzt braun. Die Krystalle des Hämateïns sind wasserfrei (1) und haben die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$. Durch heifse concentrirte Schwefelsäure erleidet das Hämateïn Zersetzung. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst dasselbe sich zu einer dunkel röthlichbraunen Lösung auf. Giefst man die Lösung in kaltes Wasser, so entsteht ein brauner Niederschlag von der Farbe des Eisenoxyds, der sich in Natronlauge mit röthlich purpurner Farbe auflöst. Gebeizte Zeuge färbt er anders wie Hämateïn und zwar mit Thonerde gebeizte roth, mit Eisen gebeizte schieferfarben. Setzt man heifsen Eisessig der Lösung von Hämateïn und Schwefelsäure sehr langsam und unter häufigem Umrühren hinzu, so scheidet sich ein orangegelber krystallinischer Niederschlag langsam ab, welcher aus mikroskopischen durchsichtigen Prismen besteht. Dieser als *Isohämateïnsulfat* bezeichnete Körper hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_5SO_4H$ und entsteht aus 1 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Hämateïn unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser. In Alkohol, Aether oder Benzol ist er beinahe unlöslich, in Eisessig und kaltem Ammoniak etwas löslich. Beim Stehen mit gewöhnlichem Alkohol von 80 Proc. geht er unter Verlust von

(1) JB. f. 1882, 1153.

Schwefelsäure in einen Körper von der Zusammensetz
$(C_{16}H_{12}O_6)_2 . C_{16}H_{11}O_5$–$SO_4H$ über. Beim Erhitzen von Häma
mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,195 auf 100° entsteht
als *Isohämateïnchlorhydrin* bezeichneter Körper von der For
$C_{16}H_{11}O_5Cl$. Dasselbe löst sich in Wasser unter Bildung ei
orangefarbenen Lösung auf und geht dabei in einen chlorfr
Körper über. In Alkohol ist er weniger löslich als in Was
Mit alkoholischem Kali giebt er eine röthlichviolette Lösu
welche aber bald schwefelfarbig und zuletzt schwarzbraun w
während die Intensität schnell abnimmt. Mit concentri
Schwefelsäure entsteht saures Isohämateïnsulfat. Hämateïn g
mit Bromwasserstoffsäure in das dem Isohämateïnchlorhyd
ganz analoge *Isohämateïnbromhydrin* $C_{15}H_{11}O_5Br$ über. B
Behandeln von Isohämateïnchlorhydrin oder Isohämateïnbr
hydrin mit Silberoxyd in wässeriger Lösung entsteht unter
dung von Chlorsilber resp. Bromsilber das dem Hämateïn isom
Isohämateïn. Dasselbe wird durch Eindampfen der Lösung
dem Wasserbade und Trocknen über Schwefelsäure als
amorphe Masse mit grünem Metallglanz gewonnen. Isohäma
färbt gebeizten Kaliko fast genau wie Isohämateïnchlorhyd
ganz anders aber wie Hämateïn, auch ist es löslicher in Wa
wie der letztere Farbstoff. Die Unterschiede zwischen Häma
und Isohämateïn gehen aus folgender Tabelle hervor :

	Hämateïn	Isohämateïn
Lösung in Alkalien	bläulich-violett	röthlich-violett
Lösung in kohlens. Natron	röthlich-purpurn	purpurn
Ammoniak	hellröthlich-purpurn	mattröthlich-purpurn
Schwefelammonium . .	beinahe entfärbt, wird aber schnell purpuren, wenn auf Filtrirpapier der Luft ausgesetzt	röthlich-purpurner schlag
Lösung in Bleiacetat .	bläulich-violetter Niederschlag	röthlich-purpurner Niederschlag.

Zur Darstellung von krystallisirtem *Brasileïn* (1) benutzt man eine ganz ähnliche Methode wie die oben beschriebene, welche für die Darstellung des Hämateïns aus Campecheholz dient, nur mufs man längere Zeit Luft durchleiten, da die Oxydation langsamer eintritt. Das auf diese Weise dargestellte Brasileïn bildet sehr kleine dunkle Krystalle mit einem grauen Metallglanz, die mit einem Glasstab gerieben ein bräunlich-rothes Pulver bilden. Unter dem Mikroskop zeigen sie sich als dünne, röthlich-braune, rhombische Tafeln. In kaltem Wasser lösen sie sich sehr wenig auf, in heifsem Wasser sind sie aber etwas löslicher. Die Lösung ist hell rosenroth gefärbt und besitzt eine orange Fluorescenz. Von Alkalien wird das Brasileïn unter Bildung einer hochrothen Lösung aufgenommen, die, obschon beständiger als die entsprechende Verbindung des Hämateïns, doch an der Luft langsam braun wird. Es ist wenig Unterschied in der Farbe der Lösungen in Ammoniak und Natronlauge. Die Krystalle haben bei 100° die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5 . H_2O$; sie verlieren das Krystallwasser bei 130 bis 140°. Brasileïn geht beim Auflösen in kalter concentrirter Schwefelsäure in saures *Isobrasileïnsulfat* $C_{16}H_{11}O_4-SO_4H$ über, welches sich auf Zusatz von heifsem Eisessig zu der Lösung in Schwefelsäure in kleinen Krystallen abscheidet. Dieses saure Isobrasileïnsulfat löst sich sehr wenig in kochendem Eisessig auf, dagegen ist es in Alkalien leicht löslich. Die Lösung in Ammoniak besitzt eine hochrothe Farbe, welche derjenigen der Verbindung des Brasileïns sehr ähnlich ist. Die Lösung in Natronlauge ist etwas blauer gefärbt. Mit Alkohol behandelt werden die Krystalle scharlachroth; dabei spaltet sich Schwefelsäure ab und es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5 . 2C_{16}H_{11}O_4SO_4H$. Die Schwefelverbindungen des Brasileïns färben gebeizten Kaliko ganz anders wie Brasileïn selbst und liefern Farben, die dem des Garancins ähnlich sind. Durch Erhitzen von Brasileïn mit Salzsäure auf 100° entsteht *Isobrasileïnchlorhydrin*, $C_{16}H_{11}O_4Cl$. Dasselbe löst sich in Wasser leicht

(1) JB. f. 1876, 903.

auf, unter Bildung einer orangegefärbten Lösung, welche freie Salzsäure enthält. In Alkalien löst es sich gleichfalls; die Lösungen besitzen eine grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen von Brasileïn mit Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht *Isobrasileïnbromhydrin*, $C_{16}H_{11}O_4Br$, das mikroskopische flache schiefe Prismen bildet.

Nach J. Bienert (1) erhält man eine vorzügliche, sehr dunkelschwarz werdende *Tinte* auf folgende Weise. 50 Thle. Extr. Campechian. Gallic. (oder American.) löst man durch Kochen in 600 Thln. Wasser, fügt 25 Thl. Ammoniakalaun und nach der Lösung 1 bis 2 Thle. concentrirter englischer Schwefelsäure oder die entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu. Ist das Gemenge halb erkaltet, so versetzt man es mit einer Lösung von $3^1/_2$ Thln. Kupfersulfat in 50 Thln. Wasser und, ist es ganz kalt, mit einer Lösung von 1 Thl. neutralem Kaliumdichromat in 50 Thln. Wasser. Um das Durchschlagen der Tinte auf schwach geleimtem Papier zu verhüten, genügt ein Zusatz von 3 bis 5 Proc. Gummi arabicum; Schimmelbildung verhütet man durch 1 bis 2 Prom. Carbolsäure, nebst $^1/_4$ bis $^1/_2$ dieser Menge Nelkenöl (Ol. Coryophyllor.). Zu diesem Zwecke kann man auch Salicylsäure, Benzoësäure oder Thymol anwenden. Von der ersteren dürfte mehr, von den beiden letzteren weniger (?) als Carbolsäure anzuwenden sein. Ohne chromsaures Kali und bei Anwendung von nur 1 Thl. Schwefelsäure erhält man eine schön rothschreibende, später schwarz werdende Tinte.

Photographie.

J. B. Obernetter (2) gab ein Verfahren zur Bereitung einer *Bromsilbergelatine* (3) an. Abweichend von der gewöhnlichen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 763. — (2) Chem. Centr. 1882, 687 (Ausz.) — 3) JB. f. 1880, 1388 und Chlorsilbergelatine, JB. f. 1881, 1338.

Praxis, die Gelatine erst mit Bromsalz, dann mit Silbernitrat zu versetzen, löst er bei gewöhnlichem Tageslichte Gelatine und salpetersaures Silber in Wasser, filtrirt diese Lösung in ein flaches Gefäfs und läfst sie erstarren. Bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur unter Beachtung gewisser höchst einfacher Bedingungen, erhält man in einigen Stunden eine feste, erstarrte Gelatine, welche bis zu 200 Proc. salpetersaures Silber enthalten kann. Diese Gallerte läfst sich leicht und bequem mit einem Hornspatel in Streifen schneiden von 1 bis 2 cm im Quadrat und beliebiger Länge. Dieselben werden zur Benutzung in ein grofses Gefäfs von Glas gegeben, welches in einem Waschapparate steht, der luftdicht verschlossen werden kann. Dieses alles geschieht bei gewöhnlichem Tageslichte. Nachher bringt Er die zerschnittenen Gelatinesilberstreifen in die Dunkelkammer, giefst auf dieselben die Lösung eines Bromsalzes, schliefst den Apparat und läfst das Ganze einige Stunden stehen. Die Bromsalzlösung durchdringt die Gallerte und erzeugt vollkommen gleichmäfsig das denkbar feinste Bromsilber, während der gröfste Theil der salpetersauren Salze in der Mutterlauge bleibt. In kurzer Zeit ist alles Silber in Bromsilber umgewandelt und dann läfst man gewöhnliches Wasser durch den Waschapparat laufen, um die noch in den Gallertstreifen befindlichen Salze vollständig auszuwaschen. Zum Schlusse läfst man alles Wasser ablaufen und die Emulsion ist fertig, ohne dafs der geringste Lichtstrahl darauf einwirken konnte. Braucht man sie sofort, so schmilzt man die Gallerte, verdünnt und giefst die Platten. Will man sie conserviren, so giefst man Alkohol darauf und so hält sie sich Jahre lang. Die ganze Methode hat das Angenehme, dafs durch Zusatz eines höchst einfachen Körpers jede beliebige Kraft erreicht werden kann und durch Beachtung einer höchst einfachen Manipulation die Empfindlichkeit so hoch gesteigert wird, als irgend eine Platte des Handels zeigt und dafs ferner das Verfahren selbst in der heifsesten Jahreszeit ohne künstliche Abkühlung anwendbar ist; entgegen der bisher gültigen Ansicht, dafs durch Einwirkung von Silber auf Gelatine Rothschleier entstehen, behauptet Obernetter, dafs dieses dann nicht

der Fall sei, wenn nachher die fertige Emulsion vor
Auswaschen kurze Zeit mit löslichem Bromsalze in Berühr
bleibe.

Abney (1) gab die Vorschrift zu einem *Ferrooxalatci*
entwickler in folgender Weise : Man löst 20 g citronensa
Kali in 100 ccm heifsem Wasser und trägt in diese Lös
5 g oxalsaures Eisen ein; man schüttelt, bis letzteres ge
ist und filtrirt. Die Lösung ist röthlichbraun und geht mit
Zeit in grünlichbraun über. Im ersteren Zustande wirkt
energischer. Der Entwickler ist fast eben so wirksam, w
man nur 10 g citronensaures Kali und 4 g oxalsaures E
nimmt. Dieser Entwickler eignet sich für Chlorsilbergelat
platten (2) besser als der von Eder (3) empfohlene, ist leichte
bereiten und billiger. Er ist ferner zu empfehlen zum E
wickeln trockener Collodiumplatten, sowohl mit Emulsion wie
Silberbad hergestellter und von Bromsilbergelatineplatten.
satz von Bromkalium oder Chlorkalium ist niemals erforderl

(1) Chem. Centr. 1882, 268 (Ausz.). — (2) JB. f. 1881, 1388. —
JB. f. 1880, 1391 f.

Mineralogie.

Allgemeines.

A. A. Julien (1) giebt eine ausführliche Kritik der hin-
ßtlich der *Bildung der verschiedenen Eisenerze* aufgestellten
ypothesen.

A. Karpinskij (2) fand, dafs die Gasbläschen der in Quarz
ıd Amethyst vom Ural eingeschlossenen flüssigen *Kohlensäure*
i 28,3 bis 30,6° verschwanden. Die Natur der Einschlüsse
ırde durch Barytwasser nachgewiesen.

W. A. Ross (3) stellte vor dem Löthrohre aus an sich
rblosen Materialien (Borsäure, Aluminiumphosphat und Kali)
efärbte Perlen dar und ist nach den Resultaten dieser Experi-
ente geneigt, auch die blaue *Färbung des Sapphirs, Lazuliths,
asursteins*, die grüne des *Smaragds* und des amerikanischen
Vavellits, sowie die violette des *Amethysts* als von färbenden
eimengungen unabhängig zu betrachten.

Metalloïde.

A. B. Griffith (4) entwickelt theoretische Betrachtungen
ber die Bildung des *Diamanten*, wonach derselbe aus Lösung

(1) Philad. Acad. Proc. 1882, 335. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6,
80. — (3) Chem. News 46, 33; Ann. chim. phys. [5] 27, 532. — (4) Chem.
News 46, 105.

in überhitztem Wasser unter hohem Drucke gebildet sein soll. — H. E. Roscoe (1) verbrannte zum Zwecke der Bestimmung des *Atomgewichts* des *Kohlenstoffs* 23 *Diamanten* vom Cap und eine Probe von Carbonat und erhielt unter der Annahme von O = 15,96 C = 11,9757. — A. Purgold (2) bildet zwei abnorme *Diamant*krystalle ab.

Wickersheimer (3) analysirte einen *Graphit* von Camurac, Departement Aude, Adern in silurischen Schiefern bildend :

C	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	Summe
43,95	38,35	8,60	6,10	2,90	99,90.

J. C. Russell (4) beschreibt *Schwefel*lager in Utah und Nevada. Zu Cove Creek, Millard County, Südutah, kommt das Mineral theils als Ausfüllung kraterförmiger Vertiefungen, theils als Cement vulkanischer Trümmergesteine, oder als Auskleidung der Wandungen von Spalten vor, begleitet von Gyps und einem nicht weiter untersuchten Alaun. Der Ursprung des Schwefels ist auf eine Solfatarenthätigkeit zurückzuführen, deren Fortdauer durch heiſse, sauer reagirende Dämpfe angedeutet wird. Ein zweites Vorkommen zu Humboldt House, Humboldt County, Nevada, auf Spalten ist unbedeutend. Die dritte Localität, Rabbit Hole, Nordwestnevada, liefert täglich etwa 6 Tonnen (ungefähr 6000 kg) Schwefel, der aus vulcanischen Tuffen und Breccien durch überhitzten Dampf ausgeschmolzen wird und dann in San Francisco einer Raffinerie unterliegt. — O. Silvestri (5) fand in *Schwefel*krystallen von Valguarnera bei Catania, Sicilien, Flüssigkeitseinschlüsse, welche 0,1033 Proc. feste Substanz enthielten. Eine Analyse lieferte 53,527 Proc. NaCl mit Spuren von K, 1,342 Proc. $CaCl_2$ mit spectroskopischen Spuren von Ba und Sr, 45,131 Na_2SO_4.

(1) Ann. chim. phys. [5] **26**, 136. — (2) Zeitschr. Kryst. **6**, 595. — (3) Ann. min. [8] **2**, 38. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 138. — (5) Gazz. chim. ital. **12**, 7.

Metalle.

Nach J. W. Mallet (1) finden sich Körner gediegenen *Eisens* unter dem Gold, welches aus dem Bette des Brush Creek, Montgomery County, Virginia, und demjenigen, welches mit Zirkon, Magneteisen, Monazit u. s. w. in Burke County, Nordcarolina, gewonnen wird. An Ort und Stelle vergewisserte man sich, daſs das Eisen nicht von der Abnutzung der bei der Goldgewinnung angewandten Werkzeuge herrühren konnte.

1. Virginia, meist staubkleine, mitunter 60 bis 80 mg schwere Körner. — Nordcarolina, 0,2 bis 113 mg schwere Körner. — Die Analysen sind von F. T. Page ausgeführt.

Fe	Cu	Co	Sn	S	X [1])	Summe	Sp. Gewicht
97,12	0,04	—	—	1,47	0,82	99,45	7,20
99,77	—	Spur	Spur?	—	0,25	100,02	7,57.

[1]) Quarz. — Die Abwesenheit von C, P, Ni, Co, Sn und Mn in Nr. 1, von Cu in Nr. 2 wird ausdrücklich hervorgehoben.

Th. Nordström (2) analysirte ein als Anflug auf der Salagrube, Schweden, vorkommendes *Amalgam* :

Ag	Hg	Fe	Zn Pb	$CaCO_3$	X [1])	Summe
46,30	51,12	0,81	Spur	0,21	1,01	99,45.

[1]) Gangart.

J. W. Mallet (3) lieſs durch W. H. Seamon *Silbergoldlegirungen* analysiren, die in Form kleiner Körner sammt Quarz, Eisenkies und Kupferkies einem südamerikanischen Platinsande beigemengt waren :

1. Rauhe, platte Körner von grünlichgelber Farbe. — 2. Einzelnes fast rundes Korn, ebenfalls grünlichgelb. — 3. Sehr kleine runde Körner von zelliger Structur und lichtgelber Farbe. — 4. Linsenförmige goldgelbe Körner. — 5. Sehr kleine rauhe, goldgelbe Körner, eines fast rund. — 6. Gelbe rauhe Körner mit mikroskopisch kleinen rothen Flecken auf der Oberfläche.

	Au	Ag	Cu	Pt	Hg	Fe	Summe	Sp. Gew.
1.	84,38	13,26	1,85	Spur [1])	—	—	99,49	15,4
2.	80,12	2,27	15,84	—	—	Spur	98,23	15,63
3.	84,01	7,66	—	—	7,06	—	98,73	15,8
4.	93,12	4,78	—	—	—	—	97,90	15,51
5.	91,00	9,00	—	—	—	—	100	n. best.
6.	82,00	17,70	Spur	—	—	—	99,70	15.

[1]) Vermuthlich mechanisch beigemengt.

(1) Chem. News 46, 205. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 514. — (3) Chem. News 46, 215.

Flory (1) giebt geologische und statistische Notizen über das *Gold*vorkommen im französischen Guyana.

J. W. Mallet (2) publicirt die von W. H. Seamon ausgeführte Analyse des *Palladiumgoldes* von Taguaril bei Subara, Minas Geraes, Brasilien, wonach dasselbe neben Spuren von Silber und Eisen (letzteres offenbar als Oxyd mechanisch beigemengt) aus 91,06 Proc. Gold und 8,21 Proc. Palladium (Summa = 99,27) besteht; spec. Gewicht = 15,73. Es würde diese Zusammensetzung der Formel Au_6Pd entsprechen.

Arsenide; einfache Sulfuride; Sulfosalze.

A. Weisbach (3) publicirt die folgende, von Cl. Winkler ausgeführte Analyse des von Ihm (4) schon früher beschriebenen *Domeykit's* von Zwickau :

As	Cu	Fe	Ni	O[1])	X[2])	Summe
26,45	65,08	0,64	0,44	2,49	3,84	98,94.

1) Von einem als Zersetzungsproduct auftretenden Arseniat herrührend. — 2) Rückstand : Porphyr.

L. Fletcher (5) beschreibt am *Tesseralkies (Skutterudit)* neben den schon früher registrirten Formen : $\infty O \infty$, ∞O, O, $2O2$, $\frac{7}{2}O$, $\infty O3$, $2O\frac{3}{2}$ noch die hemiëdrischen $\frac{\infty O3}{2}$ und $-\left[\frac{3O\frac{3}{2}}{2}\right]$, und als nicht sicher bestimmbar $2O$, deren frühere Erwähnung Er als auf Verwechslung mit $2O2$ beruhend nachweist. Bestimmungen des spec. Gewichtes ergaben Ihm 6,37; 6,48; 6,56; 6,72 und 6,86.

A. Soubeiran (6) analysirte *Eisenkies* aus der Kohle von Newcastle :

(1) Ann. min. [8] 1, 463. — (2) Chem. News 46, 216. — (3) Jahrb. Min. 1882, 255. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 1144. — (5) Phil. Mag. [5] 13, 474; Zeitschr. Kryst. 7, 20. — (6) Ann. min. [8] 1, 438.

S	Fe	C	SiO_2	$CaCO_3$	Summe
40,50	36,35	17,90	1,55	4,00	100,30.

Nach A. Streng (1) sind die am *Magnetkies* anzustellenden [Win]kelmessungen zu wenig genau, um die Frage nach dem [Kry]stallsystem zu entscheiden; dagegen sprechen Aetzlinien, [Aetz]figuren, thermische Curven und Spaltbarkeit für ein hexa[gona]les System.

O. Mügge (2) mafs an besonders gut entwickelten *Greeno*[*ckit*]krystallen von Kilpatrik, Schottland, Winkel, welche zu dem [Axe]nverhältnifs a : c = 1 : 0,810913 führen. Bei ausgezeich[nete]r hemimorpher Entwickelung liefsen sich keine deutlichen [Zei]chen der Hemiëdrie auffinden. Vollständische Winkeltabellen [sin]d der Arbeit beigegeben.

A. Soubeiran (3) analysirte *Bleiglanz* aus der Kohle von [Ne]wcastle:

Pb	S	Fe	C	Summe
52,48	11,40	2,10	34,02	100.

[M]. Bauer (4) zeigte, dafs die Rhombendodekaëderflächen auch [a]m *Bleiglanz*, wie am Steinsalz, den Charakter von Gleitflächen [i]m Sinne Reusch's an sich tragen.

O. Mügge (5) fand an einem *Zinnober*krystall von Almaden, [Spa]nien, eine ganze Reihe bisher nicht beobachteter Formen, [un]ter denen die sieben in tetartoëdrischer Entwickelung auf[tre]tenden dem am Quarze beobachteten Gesetze gehorchen, [d.] h. es kommen nur positive rechte und negative linke oder [ne]gative rechte und positive linke Trapezoëder gleichzeitig ent[wi]ckelt vor. Als Gesammtzahl der am Zinnober beobachteten [For]men werden 29 verschiedene + m R, 22 — m R, 5 m P 2, [?] m P n aufser 0 R, ∞ R und $\frac{\infty P2}{4}$ angegeben, im Ganzen also [6]5 Formen. Die besten Messungen führen zu dem schon von

(1) Jahrb. Min. 1882, 1, 181; vorläufige Mittheilung in Separatabdruck [a]us Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde; im Ausz. Zeitschr. Kryst. [?], 400. — (2) Jahrb. Min. 1882, 2, 18. — (3) Ann. min. [8] 1, 483. — (4) Jahrb. Min. 1882, 1, 138. — (5) Jahrb. Min. 1882, 2, 29.

Schabus angegebenen Verhältnisse a : c = 1 : 1,145 R = 92° 37′ 6″ und zeigen eine, wie es scheint, speciell Zinnober ganz besonders charakteristische ausgezeichnete Uel einstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

L. Fletcher (1) kritisirt die verschiedenen Ansichten ü die Zwillingsgesetze des *Kupferkieses* und bespricht nament das zuerst von Haidinger aufgestellte Gesetz: Zwillingseb eine Fläche von P∞ näher, wobei Er zu dem Resultate kom dafs die Verwachsungsebene dann nicht wie Haidinger ang senkrecht, sondern parallel zur Zwillingsebene liegt. In Uel einstimmung mit Sadebeck constatirt Er die eigenthümli Vertheilung der positiven (rauhen) und der negativen (glat Sphenoïde in den Zwillingen, welche zur Annahme (aufser Drehung von 180° um eine Achse senkrecht zu P∞) noch ei solchen von 180° um eine Achse senkrecht zu einer Fläche ∞P nöthigt. Messungen ergaben für einen Krystall von F berg (A) P = 108°17,5′, für einen von Redruth (B) 108°40 Die Differenzen zwischen den von W. Flight ausgefüh Analysen und der Formel (C) erklären sich durch nachweisb Beimengung von Eisenkies.

	S	As	Cu	Fe	X[1])	Summe
A. a.	37,52	Spur	25,78	35,16	0,28	98,74
b.	35,23[2])	—	30,66	34,11	—	100
B.	31,92	—	34,37	30,03	4,19	100,51
C.	34,98	—	34,45	30,57	—	100.

1) Quarz. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

A. Soubeiran (2) analysirte *Kupferkies* aus der Kohle v Newcastle.

Cu	Fe	S	C	Summe
33,20	28,20	37,00	1,60	100.

O. Lüdecke (3) untersuchte die *Feuerblende* von Andreasberg und fand ein monoklines Krystallsystem mit (Elementen

a : b : c = 0,3547 : 1 : 0,1782; ac = 90°0′.

(1) Phil. Mag. [5] **14**, 276. — (2) Ann. min. [8] **1**, 433. — (3) Zeits Kryst. **6**, 570.

Die von Hampe ausgeführte Analyse (a) führt zur Formel Ag_3SbS_3 (b), wonach die Feuerblende eine monokline Modification des *Dunkelrothgiltigerzes* sein würde.

	Ag	Sb	S	Summe
a.	59,485	22,302	18,118	99,850
b.	59,78	22,51	17,71	100.

Nach A. Weisbach (1) ist A. Frenzel's (2) *Lautit* ein Gemenge aus Arsen, das sich selbst makroskopisch erkennen läfst, und einem Sulfosalze, vielleicht *Julianit*. Cl. Winkler analysirte zwei Proben (a und b), sowie das beigemengte Arsen (c). Die ersteren führen zu 71 und 50,5 Proc. Sulfosalz, gemengt mit 29 und 49,5 Proc. Arsen.

a. und b. Lautit. — c. Beigemengtes Arsen. — d. Werthe der Julianitformel Cu_6AsS_3

	Cu	Ag	Fe	As	Sb	S	Summe	Sp. Gew.
a.	27,46	1,86	0,61	nicht	best.	18,48	—	4,918
b.	38,38	0,90	0,09	41,87	1,86	17,38	99,93	4,849
c.	—	—	—	97,68	0,62	0,81 [1])	99,11	—
d.	52,66	—	—	20,76	—	26,58	100	—

[1]) Sulfosalz.

J. W. Mallet (3) rechnet ein dem Fahlerz äufserlich sehr ähnliches Mineral von der Great Eastern Grube, Park County, Colorado, auf Grund einer von W. T. Page ausgeführten Analyse zum *Stylotyp*, indem Er das Schwefelkupfer theils als Cu_2S, theils als CuS annimmt. Es nähern sich dann die Analysenresultate der Formel $(Cu_2)_{2/3}(Cu, Zn, Fe, Pb)_{7/3}Sb_2S_6$:

S	Sb	Cu	Zn	Fe	Pb	X [1])	Summe	Sp. Gew.
24,88	34,47	23,20	7,14	1,88	1,19	5,86	100,12	4,89.

[1]) Kieseliger Rückstand.

(1) Jahrb. Min. 1882, **2**, 250. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1349; f. 1880, 1404. — (3) Chem. News **46**, 215.

Oxyde; Hydroxyde und Oxydhydrate.

Ueber *Titaneisen* vgl. diesen JB. unter Titanit.

W. J. Lewis (1) identificirt kleine schwarze Krystalle auf Spargelstein von Jumilla, Murcia, mit Koch's *Pseudobrookit* (2) und bestimmt nach Messungen an den entwickelten Formen $\infty P, \infty \bar{P}\infty$ und $3\bar{P}\infty$ die Achsenelemente zu

$$a : b : c = 1 : 2{,}067 : 1{,}150.$$

J. R. M. Robertson (3) beschreibt das Vorkommen australischer *Opale* sehr ausführlich. Die schönsten Varietäten (Analyse Nr. 1) finden sich als Auskleidungen der Sprünge einer weifsen Masse (Nr. 2) vor, die septarienartige Mandeln, von einer eisenschüssigen Kruste umgeben, bildet. Die Mandeln lagern in kreideartigen Zwischenlagen eines vermuthlich tertiären Sandsteins.

1. Opal. — 2. Weifser Kern der Mandeln. — 3. Kruste der Mandeln. — 4. Sandstein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	X [1]	CO_2	H_2O	Summe
1.	93,57	—	—	—	—	—	—	—	6,43	100
2.	67,31	30,94	2,15	—	—	—	—	—	—	100,40
3.	35,89	2,99	47,72	3,55	0,55	0,46	—	—	—	100 [2]
4.	65,94	13,54	14,04	—	—	1,03	3,88 [3]	0,37	1,08	100 [4].

[1] Alkalien. — [2] Die Summirung giebt blofs 91,16; vielleicht ist die Differenz für Wasser einzusetzen. F. N. — [3] Aus der Differenz bestimmt. — [4] Die Summirung ergiebt blofs 99,83. F. N.

M. Bauer (4) bespricht herzförmige Zwillinge am *Quarz* von Guanajuato, Mexico. — W. J. Lewis (5) mafs einige neue Flächen am *Quarz*. — C. W. Gümbel (6) untersuchte *Fulgurite*, zwischen Dachel und der Ammonoase in der libyschen Wüste gesammelt. Es sind theils ziemlich kreisrunde Röhren mit 1 mm dicken Wandungen und 5 bis 10 mm Lumen, theils plattgedrückte mit höckeriger Oberfläche, dickeren Wandungen (2,5 bis 3 mm) und geringerem Lumen (3 bis 5 mm). Letztere sind zugleich

(1) Phil. Mag. [5] **14**, 119. — (2) JB. f. 1878, 1214. — (3) Chem. News **45**, 95 und 101. — (4) Jahrb. Min. 1882, **1**, 150. — (5) Phil. Mag. [5] **14**, 122. — (6) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 642.

ch Eisen und Mangan dunkel gefärbt. Beide Arten erwiesen h unter dem Mikroskop als Gemenge von Quarzsand und rzglas, womit auch das zwischen denjenigen dieser beiden tanzen die Mitte haltende spec. Gewicht der Fulgurite 5 bis 2,46; Quarzglas = 2,26; Quarzsand = 2,6) stimmt. Kalilauge sind 46 Proc. löslich.

A. E. Foote (1) beschreibt *Zirkon*zwillinge von Eganville, frew County, Canada. — A. Corsi (2) fand *Zirkon* im hotid von Figline, Prato, und in mehreren Granitgängen Insel Elba. Der erstere mit den Flächen ∞P, P, 3 P und $P\infty$ (ganz untergeordnet), liefs sich durch Messungen und h die chemische Untersuchung bestimmen. Die letztere b:

1. Analyse. — 2. Werthe der Formel für Zr = Si.

SiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	X [1])	Summe	Sp. Gew.
33,11	66,82 [2])	0,85	Spur		0,43	100,71	4,593 [3])
32,97	67,03	—	—		—	100	4,655 [4]).

1) Glühverlust. — 2) Eine zweite Bestimmung ergab 67,46 Proc. — 3) Der trüben stalle. — 4) Der durchsichtigen Krystalle.

Rosenbusch (3) bestimmte die farblosen quadratischen ystalle in älteren quarzführenden Gesteinen als Zirkon, da bloser Rutil nicht bekannt ist. Th. v. Ungern-Sternberg nte für die Kryställchen im Rappakiwi den directen Nachweis rch Messungen führen. — A. M. Lévy und L. Bourgeois (4) besprechen ein Verhalten der Zirkonerde beim hmelzen mit kohlens. Natrium, das auch zum mikrochemischen chweis von *Zirkon* angewendet werden kann, da die Reaction ch mit 0,005 g Zirkon deutlich eintrat und weder bei Yttrium, ch bei Niob, Wolfram, Titan oder Tantal beobachtet wurde. chmilzt man Zirkon mit Soda, so entstehen dendritische Krystalle und Zwillinge, und zwar von quadratischem Typus, wenn man die zehnfache Menge Soda und Weifsgluth anwendet, dagegen von hexagonalem Typus bei nur zweifacher Menge Soda

(1) Philad. Acad. Proc. 1882, 50. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 31. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 283. — (4) Compt. rend. 94, 812.

und Rothgluth. Diese Dendriten und Krystalle sind siliciumfrei und nur durch 1 bis 2 Proc. Natron verunreinigt, das als Natronzirkoniat, in kleinen Rhomboëdern krystallisirt, beigemengt ist. Bisweilen färben sich die Krystalle gelb durch isomorphe Beimengung von etwas Platin, das vom Tiegel herrührt.

G. Lindström (1) analysirte den *Thorit* von Hitterö:

SiO_2	ThO_2	P_2O_5	PbO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
17,47	48,66	0,93	1,26	6,59	0,43	1,39	0,05	0,18	0,12.

Aufserdem : Yttererden = 1,58; Ceroxyde = 1,54; Uranoxyde = 9,00; Thonerde = 0,12; Wasser mit wenig organischer Substanz = 10,88; Summe = 100,20.

L. F. Nilson (2) publicirt eine Notiz über die Oxydationsstufe des Thoriums und Urans in der *Uranothorit* (3) benannten Varietät des *Thorits*, sowie über die bei der Analyse des Minerals zu beobachtenden Methoden.

V. v. Zepharovich (4) beschreibt am *Zinnstein* von Schlaggenwald folgende neue Flächen : $^6/_5$P, $^5/_4$P5, $^6/_5$P$^3/_2$.

F. Sandberger (5) wies *Rutil* in gitterförmigen Aggregaten im Phlogopit von Ontario, Canada, nach. — V. v. Zepharovich (6) fand an der Rofswandspitz im Stillupthal, Tirol, *Rutile*, deren Typus durch P3 bestimmt wird, während Prismen nur untergeordnet vorkommen. An sonstigen Formen wurden beobachtet: P, P2, P$^3/_2$, P∞, ∞P∞, ∞P4, ∞P3, ∞P2, ∞P$^4/_3$, ∞P. — P. Mann (7) beschreibt *Rutil*, als Neubildung aus der Zersetzung von Titanit in Foyait entstanden.

G. Seligmann (8) belegt auf Grund von Messungen an besserem Materiale Seine (9) *Anatas*form 6P9 vielmehr mit dem schon von v. Zepharovich angegebenen Symbol $^{13}/_2$P$^{39}/_4$. — V. v. Zepharovich (10) beschreibt an *Anatas*krystallen von der Lercheltinialp die durch $^1/_3$P und P∞ (neben ∞P∞, $^1/_3$P

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 513. — (2) Compt. rend. 95, 784; Ber. 1882, 2519. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1361. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 319. — (5) Jahrb. Min. 1882, 2, 192. — (6) Zeitschr. Kryst. 6, 238. — (7) Jahrb. Min. 1882, 2, 200. — (8) Jahrb. Min. 1882, 2, 281. — (9) Vgl. JB. f. 1881, 1360. — (10) Zeitschr. Kryst. 6, 240.

und P) bedingten neuen Typen, ferner eine Anzahl neuer Flächen, darunter $^{13}/_{2}P^{39}/_{4}$, 7 P 21, 7 P∞, $^{5}/_{6}P^{5}/_{2}$, $^{5}/_{2}P^{5}/_{3}$.

A. Corsi (1) bestimmte Krystalle (O, untergeordnet ∞O) in einem Grünstein, der als Umhüllungszone des Granits am Monte Capanne, Elba, vorkommt, als *Pleonast.* Das spec. Gewicht des Materials ist 3,697.

Ueber Verwachsungen zwischen *Magneteisen* und Glimmer siehe unter Silicate.

B. Schubert (2) fand einen mit Granat zu Jordansmühl, Schlesien, vorkommenden farblosen *Diaspor* zusammengesetzt aus:

Al_2O_3	H_2O	Summe
82,66	17,44	100,10.

Gleichzeitig kommt auch *Hydrargillit* vor.

A. Weisbach (3) publicirt mehrere von A. Erich (Nr. 1 und 2) und Iwaya (Nr. 3) ausgeführte Analysen des *Winklerits* (4) von Motril, südliches Spanien, von wo das Erz in grofsen Massen nach England exportirt worden ist. Von den Werthen der Analyse Nr. 3 werden 15,0 Proc. CuO, 9,3 Proc. CaO, 20,5 Proc. As_2O_5 und 1,5 Proc. H_2O als ein Kalkkupferolivenit, mit dem das Mineral auf das Innigste gemengt ist, abgezogen, dann läfst sich der Rest (Nr. 4) auf die Formel $Co_4Ni_2O_9 + 6H_2O$ (5) oder einfacher $R_2O_3 + 2H_2O$ (Nr. 5) beziehen.

	As_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	Bi_2O_3	CuO	CoO	NiO	CaO	O	H_2O
1 (gef.).	27,70	0,29	1,59	n. best.	20,37	21,02	5,37	11,32	1,40	9,37
2 (gef.).	28,18	0,31	1,36	n. best.	23,13	17,02	4,48	11,93	n. best.	9,87
3 (gef.).	20,50	0,29	0,71	1,70	15,01	23,80	12,98	9,27	4,11	12,12
4 (corr.).	—	—	—	—	—	46,2	25,2	—	8,0	20,06
5 (ber.).	—	—	—	—	—	54,97 [1])	27,15 [2])	—	—	17,88.

[1]) Co_2O_3. — [2]) Ni_2O_3.

Aufserdem MgO : 1. = 0,66; 2. = 0,55; MnO : 1. = 0,39; CO_2 : 1. = 0,82.

Summen : 1. = 100,30; 2. = 96,83; 3. = 100,49; 4. = 100; 5. = 100. — Spec. Gew. = 3,709 bis 3,725 bei 10°.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 283. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 639. — (3) Jahrb. Min. 1882, **2**, 256. — (4) Vgl. JB. f. 1872, 1138. — (5) Im Original steht fälschlich 2 H_2O.

A. S. Woodward (1) beschreibt das Vorkommen von *Wad* in den Verwerfungsklüften eines Sandsteines von Ratcliffe Wood, Ostcheshire, New-Hampshire, Nordamerika, sehr ausführlich. Die Wandungen der Spalten sind mit einer bis 6 mm dicken Kruste überzogen, daneben kommen bis 3 mm dicke, bis 25 mm lange Säulchen vor, sowie ganz dünne lange Fäden. Säulchen und Fäden sind hohl und kennzeichnen sich als ursprüngliche Incrustationen später ausgefaulter Wurzeln und Wurzelfasern. Mitunter sind die Säulen noch mit einer dünnen Haut von Aluminiumphosphat überzogen. Die Analyse des mit Thon stark verunreinigten Materials ergab :

MnO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Summe
33,684	9,375	22,913	16,815	17,287	99,974.

N. Ljubavin (2) bespricht ein Mineral aus der Umgebung von Petersburg, das sich hier und da direct unter der Ackerkrume vorfindet. Es besteht aus 15,86 Proc. Mn_2O_3, 5,9 Proc. MnO, 48,54 Proc. Fe_2O_3 und wird als Zersetzungsproduct des sogenannten Rappakiwi gedeutet.

Haloïdsalze.

G. Seligmann (3) fand auf der Grube „Schöne Aussicht“ bei Dernbach unweit Montabaur *Jodsilber* in hemimorphen hexagonalen Krystallen, nach oben durch P, 2 P, 4 P und 0 P, nach unten von 2 P und 0 P begrenzt. Begleitet wird das Mineral von Jodobromit (4) und seltener Beudantit. Die Messungen ergaben nur wenig genaue Werthe, dagegen bestätigen die an amerikanischem Materiale (an welchem $^3/_2$ P und 3 P als neu bestimmt werden) gewonnenen Des Cloizeaux' Resultate.

(1) Chem. News 45, 241. — (2) Bull. soc. chim. [2] 38, 258; Ber. 1882, 927 (Corresp.). — (3) Zeitschr. Kryst. 6, 229. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1286.

Nach A. Scacchi (1) kommt Fluorcalciummagnesium in weifsen Nadeln auf vulcanischen Auswürflingen vor, die im Tuff von Nocera und Sarno eingeschlossen sind. Er nennt die Substanz *Nocerin*.

Nach A. Cossa (2) sind auf der Insel Vulcano Breccien der Laven durch ein Cement verbunden, das zu etwa drei Viertel in Wasser löslich ist. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen eine Gallerte ab, die nach dem Trocknen auf Papier in ein Haufwerk von Krystallen der Combination ∞O∞ . O zerfällt. Ihre Analyse giebt die Formel 2 KFl, $SiFl_4$ und Cossa benennt sie *Hieratit*. Neben etwa 7 Proc. dieses Hieratits enthält das Cäment noch Mirabilit, Glauberit, Selenschwefel, Realgar, Borsäure, Kalium-, Cäsium- und Rubidiumalaun und in Wasser lösliche Arsen-, Eisen-, Thallium-, Zink-, Zinn-, Wismuth-, Blei- und Kupferverbindungen.

J. Brandl (3) analysirte besonders sorgfältig ausgesuchtes, von P. Groth krystallographisch geprüftes Material von Species der *Kryolith*gruppe.

1. bis 3. *Kryolith*. — 4. Werthe der Formel $AlFl_3$ + 3 NaFl. — 5. *Pachnolith*. — 6. Werthe der Formel $AlFl_3$ + $CaFl_2$ + NaFl. — 7. bis 9. *Thomsenolith*. — 10. Werthe der Formel $AlFl_3$ + $CaFl_2$ + $NaFl_3$ + H_2O. — 11. *Ralstonit*, welchem die Formel 4 $AlFl_3$ + 3 Na(Mg, Ca)Fl + 3 H_2O am ehesten entspricht. — 12. und 13. *Chiolith*. — 14. Werthe der Formel 3 $AlFl_3$ + 5 NaFl. Da Rammelsberg's Analysen, die zur Annahme des *Chodnewits* neben dem Chiolith führten, sich auf derbes Material bezogen, während Brandl mit krystallisirtem arbeitete und da die vorliegenden Werthe die Mitte halten zwischen den Extremen Rammelsberg's, so ist Brandl geneigt, die Existenz des Chodnewits zu bezweifeln. — 15. *Prosopit* von Altenberg, Sachsen, von Th. Scheerer für siliciumhaltig erklärt, nähert sich unter Annahme einer Isomorphie von Fluor und Hydroxyl der Formel Ca(Mg, Na)Al_2(Fl, OH)$_8$. Krystallwasser darf nicht angenommen werden, da bei 260° noch kein Glühverlust eintritt. — 16. *Fluellit*, mit nur 0,12 g krystallisirten Materials ausgeführte Analyse. — 17. Werthe der Formel $AlFl_3$ + H_2O.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 281. — (2) Compt. rend. **94**, 457. — (3) Münch. Acad. Sitzungsber. 1882, 118; Ann. Chem. **213**, 1; vgl. hierzu die Bemerkungen C. Klein's in Jahrb. Min. 1882, **2**, 89.

	Al	Mg	Ca	Na	Fl	O	H_2O	Summe
1.	12,97	—	—	32,35	54,40	—	—	99,72
2.	13,01	—	—	32,41	54,29	—	—	99,71
3.	13,05	—	—	32,27	54,40	—	—	99,72
4.	13,03	—	—	32,79	54,18	—	—	100
5.	13,60	—	18,83	11,73	55,69	—	—	99,85
6.	13,41	—	19,57	11,25	55,77	—	—	100
7.	13,04	0,39	17,22	10,02	50,65	—	8,48	99,80
8.	13,00	0,20	17,21	10,49	50,62	—	8,33	99,85
9.	13,26	—	17,22	10,43	50,61	—	8,42	99,94
10.	12,32	—	17,98	10,34	51,26	—	8,10	100
11.	22,14	3,56	1,53	5,50	57,12	—	10,00	99,85
12.	17,66	—	—	24,97	57,30	—	—	99,93
13.	17,64	—	—	25,00	57,30	—	—	99,94
14.	17,75	—	—	24,85	57,40	—	—	100
15.	23,37	0,11	16,19	0,33	35,01	12,58 [1])	12,41	100
16.	27,62	—	—	0,58	56,20	—	15,60 [2])	100
17.	26,76	—	—	—	55,67	—	17,57	100.

[1]) Aus dem Verlust bestimmt. — [2]) Verlust, jedenfalls Wasser.

N. v. Kokscharow (1) mafs *Pachnolith*krystalle und bestätigte das von P. Groth angegebene Achsenverhältnifs :

$$a : b : c = 1 : 1{,}1626 : 1{,}5320; \quad ac = 89^{\circ}40'0''.$$

Carbonate.

G. vom Rath (2) mafs an *Kalkspath* von Lancashire das Scalenoëder $-{}^{19}/_{9} R\, {}^{89}/_{57}$ und beschreibt eigenthümliche Fortwachsungserscheinungen an Kalkspath von Oberschelden bei Siegen. — W. Lindgren (3) analysirte einen *zinkhaltigen Kalkspath* von Longbån :

$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$ZnCO_3$	Summe
92,64	4,18	2,80	1,09	100,74.

Miron und Bruneau (4) erhielten radial gestellte Krystalle

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 28, 281. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 540. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 513. — (4) Compt. rend. 95, 182.

von *Kalkspath*, wenn Sie in ein durch eine Röhre auslaufendes Flufswasser mit Ammoniak geschwängerte Luft eintreten liefsen. Wendeten Sie anstatt Flufswasser eine Lösung (0,20 g im Liter) von Baryumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser an, so resultirten rhombische Prismen von *Witherit*. — L. Bourgeois (1) gewann *Kalkspath, Witherit* und *Strontianit* in guten, optisch untersuchbaren Krystallen, wenn Er die mikrokrystallinischen Niederschläge der betreffenden Salze in ein schmelzendes Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium einführte, einige Minuten erhitzte und dann aus der erkalteten Masse die Krystalle auswusch. — A. Renard (2) glaubt bei der Unterscheidung von *Kalkspath* und *Dolomit* im Dünnschliff das Hauptgewicht auf die Umgränzungsart legen zu müssen, unregelmäfsig krummlinige Contour weist auf Kalkspath, polyëdrisch geradlinige auf Dolomit hin. — L. Ricciardi (3) analysirte eine grofse Anzahl von *Kalksteinen* und *Dolomiten* aus der Provinz Salerno. Ueber die geologische Stellung der betreffenden Gesteine sind die Meinungen noch getheilt.

1. bis 4. Amalfi; 1. vom Capo d'Orso, etwas graulichweifs, muscheliger Bruch; 2. Umgegend der Stadt, etwas bituminös; 3. vom Thurm, mit Poren, die mit Kalkspathkrystallen ausgekleidet sind; 4. etwas bituminös, ebenfalls mit ausgekleideten Hohlräumen. — 5. und 6. Atrani; 5. vom Torre Caruso, hellgrau, etwas bituminös; 6. dunkelgrau, bituminös. — 7. Rovello, vom Torre del Carosello; schwarzgrau, etwas bituminös. — 8. bis 11. Majori; 8. aschgrau; 9. Gemenge aus grauen Partien und glänzenden Krystallen; 10. dunkelgrau; 11. dunkelgrau, dicht. — 12. Guardiola, hellgrau mit rostfarbenen geflecktem Kalkspath. — 13. Camaverde, grau mit Kalkspathdrusen. — 14. Erchia, bisweilen mit Kalkspathdrusen. — 15. und 16. Cetara; 15. dunkle, 16. helle Varietät. — 17. Fuonte, Gemenge von dichtem und kleinkrystallinischem Kalk. — 18. und 19. Raiti-Vietri; 18. schwärzliche, 19. helle Varietät. — 20. Vietri sul mare; dunkelgrau, bituminös. — 21. bis 23. Monte Pertuso; 21. helle, 22. gestreifte, 23. dunkle Varietät. — 24. und 25. Monte sant'Angelo; 24. dunkelgraue, 25. hellgraue Varietät. — 26. Monte Caprile, graulichweifs. — 27. Monte Cerreto, 1313 m hoch, dunkelgrau, etwas bituminös. — 28. *Travertin*, an vielen Stellen der Provinz Salerno mächtige Ablagerungen bildend. — 29. *Stalactiten* aus einer Höhle bei den Dörfern

(1) Compt. rend. **94**, 991; Bull. soc. chim. [2] **37**, 447. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 272. — (3) Gazz. chim. ital. **12**, 133.

San Cesareo und Progonea. — 30. Kalkspathkrystalle aus dem Kalke des Monte sant'Angelo.

	CO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O [1])	X [2])	Summe	Sp. Gew.
1.	47,29	31,04	21,28	Spur	—	0,19	—	99,80	2,803
2.	44,27	53,86	1,54	Spur	—	0,15	0,62	100,44	2,481
3.	47,33	33,03	19,48	Spur	—	0,21	—	100,05	2,775
4.	44,02	54,36	1,64	Spur	—	0,12	—	100,14	2,619
5.	46,47	34,03	18,73	Spur	—	0,24	—	99,47	2,802
6.	43,49	30,82	17,88	0,73		0,59	6,69	100,20	2,776
7.	43,23	31,01	16,83	1,14		0,35	7,95	100,51	2,672
8.	47,81	31,21	21,01	Spur	—	0,08	—	100,11	2,821
9.	48,01	30,02	22,03	Spur	—	0,15	—	100,21	2,823
10.	47,61	31,13	21,56	Spur	—	0,07	—	100,37	2,838
11.	43,41	55,07	0,87	Spur	—	—	0,97	100,32	2,716
12.	47,57	31,16	21,07	0,34	—	0,14	—	100,28	2,827
13.	47,73	31,60	20,78	Spur	—	—	—	100,11	2,815
14.	47,64	31,32	20,80	Spur	—	0,21	—	99,97	2,831
15.	47,29	30,13	22,11	0,12	—	—	0,63	100,28	2,836
16.	46,05	33,04	18,64	Spur	—	—	1,94	99,67	2,803
17.	47,47	30,66	22,04	Spur	—	—	—	100,17	2,821
18.	47,14	34,64	17,47	Spur	—	0,17	0,67 [3])	100,09	2,717
19.	47,35	30,55	21,98	Spur	—	0,09	Spur [3])	99,97	2,782
20.	46,03	31,37	19,13	Spur	—	—	3,68 [3])	100,21	2,805
21.	47,15	34,84	18,09	Spur	—	—	—	100,08	2,801
22.	47,02	32,64	20,38	Spur	—	—	—	100,04	2,807
23.	47,16	33,84	18,64	—	—	—	0,47	100,11	2,804
24.	44,17	54,13	2,01	—	—	—	0,58	100,89	2,698
25.	46,63	36,64	16,30	—	—	—	—	99,57	2,792
26.	47,72	32,63	19,82	Spur	—	0,24	—	100,41	2,778
27.	46,39	34,24	18,47	—	—	0,18	—	99,28	2,803
28.	44,36	53,84	1,97	Spur	—	—	—	100,17	2,471
29.	44,03	54,06	1,39	Spur	—	—	—	99,48	2,549
30.	43,72	55,82	Spur	—	—	—	—	99,54	2,717.

[1]) Bei 120°. — [2]) Unlöslicher Rückstand, meist zum Theil kohlige Substanz. — [3]) Kohlige Substanz.

Außerdem Spuren von Cl und SO_3 in Nr. 2, 5, 6, 9, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 26; von Cl allein in Nr. 3, 4, 8, 10, 11, 21, 22.

K. Haushofer (1) untersuchte das Verhalten des *Dolomits*

(1) Münch. Acad. Sitzungsber. **11**, 220; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 274.

gegen Essig- und Citronensäure in verschiedenen Concentrationszuständen. Wir müssen die zahlreichen Analysen der Producte der Experimente übergehen und können nur die des angewandten Materials reproduciren. Alle Lösungen aus Normaldolomit enthielten mehr Magnesium, alle Lösungen aus kalkreichen Dolomiten mehr Calcium als die ursprünglichen Proben.

1. *Dolomit* aus dem Asbest des Greiners, Zillerthal. — 2. Sachsen. — 3. Tribulaun, Tirol. — 4. Tholaberg bei Redwitz, Fichtelgebirge. — 5. Monte Somma. — 6. Bruneck, Tirol. — 7. *Süfswasserdolomit* von Steinheim, Würtemberg, mit Steinkernen von Planorbis. — 8. *Breunerit* von Hall. — 9. *Magnesit* von Snarum. — 10. *Magnesit* von Frankenstein.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	X [1]	Summe	Sp. Gew.	R [2]	$CaCO_3:MgCO_3:FeCO_3$
1.	53,55	44,51	2,02	—	100,08	2,948	106°14′	31 : 31 : 1
2.	52,77	42,55	4,59	—	99,91	2,909	106°24′	27 : 26 : 2
3.	54,57	45,33	—	—	99,90	2,904	—	1 : 1 : 0
4.	57,40	38,00	4,80	—	100,20	2,843	106°0′ [3]	14 : 11 : 1
5.	58,86	41,18	—	—	100,04	2,860	—	7 : 6 : 0
6.	58,36	41,37	0,25	—	99,98	2,852	—	7 : 6 : 0
7.	62,98	36,61	—	0,40	99,99	2,704	—	3 : 2 : 0
8.	5,00	68,21	20,81	6,01 [4]	100,03	—	106°51′	1 : 18 : 4
9.	—	99,03	0,71	—	99,74	—	—	0 : 1 : 0
10.	—	99,84	—	—	99,84 [5]	—	—	0 : 1 : 0.

[1] Organische Substanz. — [2] Winkel des Spaltungsrhomboëders. — [3] Bis 106°10′. — [4] Unlöslicher Rückstand. — [5] Mit Spuren von SiO_2 und H_2O.

A. Soubeiran (1) giebt folgende Analyse des permischen *Dolomits (Magnesian limestone)* aus dem Kohlenbecken von Newcastle.

$MgCO_3$	$CaCO_3$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
35,33	57,50	5,00	1,00	0,50	99,33.

Ueber künstlichen *Witherit* und *Strontianit* siehe unter Kalkspath (2).

A. Schmidt (3) fand am *Weifsbleierz* von Telekes im Borsoder Comitate, Ungarn, die neuen Formen $\infty \bar{P} 2$ und $5 \bar{P} {}^5/_3$. Die gefundenen Grundzahlen stimmen mit denen Kokscharow's gut überein. Beigegeben ist der Arbeit ein voll-

(1) Ann. min. [8] 1, 413. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1533. — (3) Zeitschr. Kryst. 6, 545.

ständiges Verzeichnifs der am Weifsbleierz bekannten 47 Formen. — H. A. Miers (1) beschrieb flächenreiche Krystalle von *Weifsbleierz* von La Croix aux Mines bei St. Dié, Departement des Vosges. Unter den Flächen sind die bislang nur einmal (an Krystallen von Badenweiler) beobachteten $^4/_3 \breve{P} 3$, $^5/_2 \breve{P}\, ^5/_3$ und $^1/_4 P$ bemerkenswerth. — O. Mügge (2) unterwarf durch Flächenreichthum und Schönheit der Ausbildung ausgezeichnete *Weifsbleierz*krystalle von der Grube Sta Eufemia, Provinz Cordoba, Spanien, der Messung, welche an neuen Formen $^1/_6 \breve{P} \infty$, $^8/_7 \breve{P} \infty$, $^7/_6 \breve{P} \infty$, $9 \breve{P} \infty$, $10 \breve{P} \infty$, $14 \breve{P} \infty$, $14 P$ und $\bar{P}\, ^3/_2$ ergaben. Als Achsenverhältnifs erhielt Mügge :

$$a : b : c = 0{,}6102 : 1 : 0{,}72306,$$

welches mit Kokscharow's Werthen hinsichtlich a vollkommen, hinsichtlich c sehr annähernd (Kokscharow giebt c = 0,7232) übereinstimmt.

A. Weisbach (3) publicirt eine von Cl. Winkler ausgeführte Analyse des schon von A. Frenzel (4) untersuchten *Wismuthspathes* von Guanajuato, Mexico, nach welcher derselbe mit Weisbach's (5) *Bismuthosphärit* identisch ist :

CO_2	Bi_2O_3	Fe_2O_3 SiO_2	Summe	Sp. Gew.
8,29	91,68	Spuren	99,97	7,64.

Die Substanz ist doppelt brechend.

Nach C. Friedel und M. Chaper (6) ist der von B. F. Harrington (7) am Mount Gill, Canada, entdeckte *Dawsonit* auf Spalten der subappenninen Mergel Toscana's ziemlich häufig. Er kommt mit Kalkspath, Dolomit und namentlich Zinnober vor.

1. und 2. Analysen des Dawsonits von Toscana. — 3. bis 5. Harrington's Analysen des canadischen Vorkommens. — 6. Werthe der Formel $Na_2Al_2C_2O_8 + H_2O$.

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 598. — (2) Jahrb. Min. 1882, 2, 39. — (3) Jahrb. Min. 1882, 2, 254. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 1205. — (5) Vgl. JB. f. 1877, 1291. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 287. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 523.

	CO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	SiO_2
1.	29,52	36,25	—	—	19,27	—	12,0	—
2.	28,68	35,53	1,39	0,42	19,00	—	n. best.	—
3.	29,88	32,84	Spur	5,95	20,20	0,38	11,91	0,40
4.	30,72	32,68	0,45	5,65	20,17	—	n. best.	—
5.	32,28	24,71	Spur	16,85	15,64	—	9,06	0,84 [1])
6.	30,44	35,64	—	—	21,45	—	12,45	—.

[1]) Aufserdem enthält die durch Kalkspath stark verunreinigte Probe 0,23 Proc. MnO_2.

A. Schrauf (1) trennt unter dem Namen *Uranothallit* das von Lindacker (2) analysirte Mineral von Joachimsthal von Smith' *Liebigit* (3) ab. Es bildet Krusten auf zersetzten Uranerzen und besteht, soweit sich Messungen durchführen liefsen, aus rhombischen Kryställchen mit dem dem Aragonit nahestehenden Achsenverhältnifs a : b : c = 0,601 : 1 : 0,358. Eine mit nur 0,15 g ausgeführte Analyse ergab folgende, mit den Lindacker'schen gut stimmende, der Formel $Ca_2UC_4O_{12}$. $10\,H_2O$ entsprechende Werthe :

1. Analyse. — 2. Formel :

	CO_2	UO_3	CaO	H_2O	Summe
1.	22,95	36,29	16,42	23,72	99,38
2.	23,78	36,76	15,14	24,32	100.

Sulfate; Chromate; Molybdate.

H. A. Miers (4) fand an einem *Baryt*krystall, vermuthlich von Wolfstein, Pfalz, die neuen Flächen $^1/_3\,\bar{P}\infty$, $^2/_3\,\bar{P}\,4$ und $^2/_5\bar{P}3$. — A. Schmidt (5) mafs am Baryt von Telekes im Borsoder Comitate, Ungarn, 22 Formen, darunter die neuen $\infty\breve{P}\,^5/_4$ und $10\,\breve{P}\infty$. — V. v. Zepharovich (6) beschreibt *Baryt* von Littai, Krain. Die nach dem Spaltungsprisma ge-

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 410. — (2) Vgl. JB. f. 1847 und 1848, 1126. — (3) Vgl. JB. f. 1858, 849. — (4) Zeitschr. Kryst. 6, 600. — (5) Zeitschr. Kryst. 6, 554. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 320.

streckten Krystalle zeigen eine durch dünne Zwischenlagen von Brauneisen markirte schalige Zusammensetzung. — Ueber Baryt als Quellabsatz vgl. unter Wasseruntersuchungen.

M. W. Iles (1) analysirte einen *Manganvitriol*, der sich als Zersetzungsproduct eines Eisenkies, silberhaltigen Bleiglanz und Zinkblende führenden Ganges eines quarzreichen Gesteins zu Hall Valley, Park County, Colorado, vorfindet. Die aus zahlreichen Analysen erhaltenen Mittelwerthe (a) werden auf die Formel $\overset{II}{R}SO_4 + 28 H_2O$ (b) bezogen, in der $\overset{II}{R} = Mn_{5/7}$, $Fe_{1/7}$, $Zn_{1/7}$ ist. Das Mineral ist rein milchweifs, bisweilen durch Eisenoxyd fleckig. Unter c ist eine von A. F. Wünsch (2) ausgeführte Analyse beigefügt.

	SO_3	MnO	ZnO	FeO	H_2O	X [1]	Summe	Sp. Gew.
a. (gef.)	36,07	22,31	5,97	4,18	31,60	0,63	100,75	2,1627
b. (ber.)	35,62	22,58	5,15	4,59	32,06	—	100	—
c. (gef.)	35,85	23,18	5,63	4,55	30,18	—	99,39	—.

[1]) Rückstand, meist Quarz.

A. Weisbach (3) publicirt von Guiterman (Nr. 1 und 2) und Schlapp (Nr. 3 und 4) ausgeführte Analysen eines dem *Keramohalit* nahestehenden Salzes von der Grube Stamm Asser am Graul bei Schwarzenberg, Sachsen, welches fälschlicher Weise als Breithaupt's Tekticit in den Handel gekommen war. Die nach ihrem optischen Verhalten monokline oder trikline Substanz ist sehr leicht löslich (1 Thl. in 0,774 Thln. Wasser) und entspricht, wenn man das Eisenoxyd in Thonerde umrechnet, der Formel $Al_6S_8O_{33} . 48 H_2O$.

	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
1.	34,26	5,46	12,69	0,14	46,70	99,25	1,811
2.	33,59	5,65	13,81	—	46,85	99,90	bis
3.	34,89	5,12	13,66	—	46,30	99,97	1,819
4.	34,90	4,56	12,13	—	46,47	98,06	bei 4°.

P. F. Reinsch (4) belegt mit dem Namen *Cyprusit* ein vorläufig nur mangelhaft untersuchtes Mineral, das sich nach Ihm in grofsen Mengen in der Nähe des Dorfes Chynussa auf

(1) Am. Chem. J. 3, 420. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 522. — (3) Jahrb. Min. 1882, 2, 254. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 33, 119.

Cypern vorfinden soll. Eine vorläufige Analyse ergab 51,5 Proc. Fe_2O_3 mit wenig Al_2O_3, 21,5 Proc. SO_3, 25 Proc. in heifser Salzsäure unlösliche Substanz, die sich unter dem Mikroskop als Kieselpanzer von Radiolarien herausstellte.

A. Weisbach (1) fand, dafs ein *Uranocker*, der in feinfilzigen Aggregaten Uranpecherz und Glimmerschiefer überzieht und von der Grube Georg Wagsfort bei Johanngeorgenstadt stammt, ein sehr basisches Calciumuransulfat ist, das Er *Uranopilit* nennt. Unter dem Mikroskop bilden die Krystalle Parallelogramme von 100,5°. In heifsem Wasser lösen sie sich etwas (7,7 mg in 80 ccm), unter Zurücklassung eines noch basischeren Sulfats. Die von H. Schulze ausgeführten Analysen (Nr. 1 und 2) bezieht A. Weisbach auf die Formel $CaU_{16}S_2O_{31}$. $25 H_2O$.

	SO_3	U_2O_3	CaO	H_2O	X[1])	Summe	Sp. Gew.
1. (gef.)	3,18	77,17	2,08	16,59	0,39	99,41	3,746
2. (gef.)	4,56	77,46	1,96	14,69	1,33	100	bis
3. (ber.)	5,39	77,56	1,89	15,15	—	100	3,967.

[1]) Rückstand.

E. Bertrand und A. Damour (2) nennen *Zinkaluminit* ein in weifsen, etwas grünlichen, wahrscheinlich optisch zweiachsigen Krystallen zu Laurium vorkommendes Mineral. Die Analyse führt zur Formel $Zn_6Al_6S_2O_{21}$. $18 H_2O$.

1. Analyse. — 2. Werthe der Formel.

	SO_3	Al_2O_3	ZnO	CuO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
1.	12,94	25,48	34,69	1,85	25,04	100	2,26
2.	12,48	24,12	38,12	—	25,28	100	—.

V. v. Zepharovich (3) fand an einem *Kainit* von Stafsfurt, der in Krystallen bis 20 mm grofs vorkam, die neuen Formen 2 P∞, — 3/4 P, 2/3 P, ∞P2, — 2 P, ∞P3, — 3P3. Die optische Untersuchung ergab $\rho > v$ und für gelbes Licht den wirklichen Achsenwinkel 84°33′. Das spec. Gewicht wurde

(1) Jahrb. Min. 1882, 2, 258. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst 6, 297. (3) Zeitschr. Kryst. 6, 234.

für kleine rothe Fragmente zu 2,067, für farblose Krystalle zu 2,151 bestimmt.

N. v. Kokscharow (1) berechnet aus Seinen Messungen an vier *Vauquelinit*krystallen von Beresowsk die Achsenverhältnisse :

$$a : b : c = 0{,}74977 : 1 : 1{,}39088;\ ac = 69^{0}3'0''.$$

An Formen wurden $\infty P \infty$, ∞P, $\infty P\,^{3}/_{2}$, $\infty P 4$, $\pm\,^{3}/_{4} P \infty$, $\infty P\,^{9}/_{4}$ (?) und $\infty P\,^{7}/_{8}$ (?) beobachtet. Alle Proben ergaben übrigens nach der von P. Nikolajew ausgeführten Untersuchung einen Gehalt an Phosphorsäure und sind auch krystallographisch mit *Laxmannit* identisch. Ob die Species Vauquelinit überhaupt zu streichen ist, bezweifelt Kokscharow, da A. v. Nordenskiöld „beinahe phosphorsäurefreie" Vauquelinite angiebt. — In einer späteren (2) Notiz zeigt N. v. Kokscharow, dafs die von A. Des Cloizeaux (3) neu entdeckten Formen, denen zu Liebe Dieser eine andere Grundform gewählt hatte, sich auf die gewöhnliche mit den Zeichen $+ 9 P 3$ und $^{2}/_{3} P$ beziehen lassen.

S. Koch (4) liefert eine krystallographische Monographie des *Gelbbleierzes*, wozu Ihm namentlich neues Material aus Arizona und Utah dient. Als Mittel aller Seiner Messungen erhält Er $a : c = 1 : 1{,}57767$. Er macht auf die Seltenheit hemimorpher Formen aufmerksam, die sich nur an der dem Scheelit ähnlichen hellen Varietät von Berggiefshübel, Zinnwald und Příbram vorfinden. An neuen Flächen wurden gemessen : $^{1}/_{7} P$, $^{1}/_{8} P$, $^{1}/_{264} P \infty$, $^{1}/_{16} P \infty$, $^{2}/_{5} P \infty$, $\infty P\,^{7}/_{4}$, $^{1}/_{2} P\,^{9}/_{8}$. Beigegeben sind Flächen- und Winkeltabellen, sowie ein Verzeichnifs sämmtlicher Fundorte. — N. v. Kokscharow (5) berechnete aus Messungen an einem *Gelbbleierz*krystall, vermuthlich aus Sachsen

$$a : c = 1 : 1{,}57627;\ P = 131^{0}40'42''.$$

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 23. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 267. — (3) Ann. chim. phys. [5] **25**, 421 und **26**, 135. — (4) Zeitschr. Kryst. **6**, 389. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 284.

Arseniate; Phosphate.

W. Lindgren (1) unterscheidet folgende drei Varietäten des *Berzeliits* von Longbån : 1. gelben, tesseralen mit dem spec. Gewicht = 4,07 bis 4,09; 2. grünen, durch beigemengten Hausmannit gefärbt; 3. gelbweifsen bis schwefelgelben, doppeltbrechend. Die von L. W. Mc Cay ausgeführte Analyse der doppeltbrechenden Varietät ergab :

As_2O_5	CaO	MgO	MnO	PbO	SiO_2	Summe	Sp. Gew.
62,00	20,00	12,81	4,18	Spur	0,68	99,67	4,03 bis 4,04.

Diefs führt zur Formel $\overset{II}{R}_3As_2O_8$, worin R = Ca : Mg : Mn = 6 : 5 : 1 ist.

Nach F. A. Massie's (2) von J. W. Mallet publicirter Analyse besteht ein in nadelförmigen Prismen auf der Richmond Grube, Eureka, Nevada, vorkommender *Mimetesit* aus :

As_2O_5	P_2O_5	PbO	$PbCl_2$	Summe	Sp. Gew.
23,41	Spur	68,21	8,69	100,31	6,92.

W. Lindgren (3) bestimmte nach den Resultaten der von Kiutaro Iwaya ausgeführten Analyse ein zu Longbån vorkommendes violettrosenrothes derbes Mineral als einen durch Kalkspath, Hornblende und Berzeliit verunreinigten *Mimetesit* :

As_2O_5	P_2O_5	CO_2	PbO	CaO	ZnO	MnO	Al_2O_3 [1])	Cl	H_2O
15,46	0,64	10,99	52,02	12,50	1,55	1,11	1,04	1,88	1,63.

[1]) Mit Spur von Fe_2O_3.

Aufserdem SiO_2 = 0,94. — Summe = 99,76.

Nach G. A. König (4) kommt auf der Glimmergrube Amelia Court House, Virginia, *Monazit* in grofsen, bis zu 10 kg schweren Stücken vor und zwar in zwei Varietäten, die eine (spec. Gewicht = 5,345 bis 5,402) bernsteinfarbig bis braun, in dünnen Splittern blutroth, im Strich strohgelb, die andere (spec. Gewicht = 5,138) grau, dünn honiggelb mit grünlichgrauem Pulver. Eine vorläufige Analyse ergab 25,82 und 26,3

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 512. — (2) Chem. News **46**, 215. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 511. — (4) Philad. Acad. Proc. 1882, 15.

Proc. P_2O_5, 73,82 Proc. Oxyde von Ce, La, Di, Y, 1 Proc. Oxyde von Y, Fe und Ca und 0,45 Proc. Glühverlust (Summe = 101,32).

G. Seligmann (1) bespricht *Turnerit*krystalle von Olivone, Tessin, die durch das Vorherrschen von +P einen prismatischen Typus erhalten und nicht in einzelnen Individuen sondern in Krusten, Quarz bedeckend, mit Chlorit und Rutil vorkommen. Aufser +P wurden —P, 2P2, 3P3, P∞, —P∞, P∞, ∞P, ∞P∞ beobachtet. An 3 bis 4 mm grofsen besonders schönen Krystallen von Perdatsch im Val Nalpo fand Seligmann ferner die Formen ∞P2, ∞P∞, 2P∞, 0P. Hier ist der Turnerit mit Albit, Apatit, Kalkspath, Brauneisen in pseudomorphosen Rhomboëdern, Quarz und Rutil vergesellschaftet.

W. G. Lettsom (2) und W. N. Hartley (3) beschreiben den *Rhabdophan* (4), ein Mineral, das in einer alten Sammlung als Blende von Cornwall lag, näher. Es kommt braun gefärbt in kugeligen Aggregaten vor und erwies sich als ein wasserhaltiges Phosphat von Didym, Lanthan, Cer und Yttrium (5). Die Analysen ergaben :

1. und 2. mit sehr wenig Material ausgeführt; zu 3. stand mehr Material zur Verfügung; 4. corrigirt nach Abzug der Verunreinigungen; 5. bis 7. Berechnungen der Formel $R_2P_2O_8 + 2H_2O$ und zwar 5. für R = Ce; 6. für R = Di; 7. für R = La, bei welchen Berechnungen die Atomgewichte Ce = 141,2; La = 139; Di = 147,8; Y = 92,5. — Eine weitere Partialanalyse ergab für die einzelnen Oxyde R_2O_3 die Procente Ce_2O_3 = 28,19; La_2O_3 und Di_2O_3 = 34,77 und Y_2O_3 = 2,09 (6).

	P_2O_5	X [1])	H_2O	SiO_2	Y [2])	Summe
1.	25,67	59,00	8,96	1,76	—	95,39
2.	24,87	58,24	8,94	0,815	—	92,865
3.	24,64	61,69	7,50	3,76	1,93	99,52
4.	26,26	65,75	7,97	—	—	99,98
5.	27,95	64,96	7,08	—	—	99,99
6.	27,30	65,77	6,92	—	—	99,99
7.	28,17	64,68	7,14	—	—	99,99.

[1]) R_2O_3; 1. bis 4. = Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3 und Y_2O_3; 5. = Ce_2O_3; 6. = Di_2O_3; 7. = La_2O_3. — [2]) Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO mit P_2O_5.

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 231. — (2) Phil. Mag. [5] 13, 527. — (3) Chem. Soc. J. 41, 210. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1228. — (5) Nicht Erbium, wie die vorläufige Mittheilung angab. — (6) In Lettsom's Arbeit steht irrthümlich 2,39.

H. C. Lewis (1) bestätigt den rhombischen Charakter des *Autunit* von Philadelphia.

A. Weisbach (2) fand, dafs die scheinbare Basis eines *Apatit*krystalls von Ehrenfriedersdorf vielmehr von sechs Flächen einer Pyramide $^1/_{70}$ P $^4/_3$ gebildet wird. Es würde diese Pyramide mit den Mittelkanten = 1⁰23′ die flachste aller bisher beobachteten sein.

G. Seligmann (3) berechnet aus Messungen an *Svanbergit*krystallen R (Polkante) = 89⁰38′; a : c = 1 : 1,23652 und fand 5 R und — 2 R als neue Formen. Der Dünnschliff ergab Beimengungen rother Schüppchen, vermuthlich Eisenglanz und positive Doppelbrechung.

Silicate; Silicate mit Titanaten.

F. Quiroga (4) weist nach, dafs das Material der meisten in Spanien als *Jade*beile bezeichneten prähistorischen Steinbeile vielmehr *Fibrolith* ist, von welchem Er folgende Analyse giebt :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
1.	38,40	61,16	—	—	—	99,56	3,15
2.	38,00	61,80	—	—	—	99,80	bis
3.	38,26	61,95	—	—	—	100,21	3,20
4.	37,92	60,67	0,80	—	—	99,39	—
5.	37,96	59,90	0,71	Spur	1,20	99,77	—.

W. Cross und W. F. Hillebrand (5) beschreiben *Topas*, Zirkon und Phenakit (6) als neue Mineralfunde von der bekannten Fundstelle Pike's Peak, El Paso County, Colorado, welche früher schon Amazonenstein, Albit, Biotit, Quarz, Flufsspath, Columbit, Göthit, Rotheisenstein, Brauneisenstein (pseudomorph nach Eisenspath), Arfvedsonit, Astrophyllit und Zirkon

(1) Philad. Acad. Proc. 1882, 49. — (2) Jahrb. Min. 1882, **2**, 249. — (3) Zeitschr. Kryst. **6**, 227. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 270. — (5) Sill. Am. J. [3] **24**, 281. — (6) Siehe daselbst.

geliefert hatte. Mit wenigen Ausnahmen entstammen alle Mineralien Hohlräumen in dem grobkörnigen Granit, der sehr leicht zu einem die Berge hoch bedeckenden Grus zerfällt. Unter den Topasen zeichnet sich ein aus zwei Flächen der Form $\infty \breve{P} 2$, je einer von ∞P, $2 \breve{P} \infty$ und $4 \breve{P} \infty$ gebildetes Fragment durch seine grofsen Dimensionen aus (9 cm), welche für den vollständigen Krystall auf eine Gröfse von 0,3 m schliefsen lassen; das spec. Gewicht des Fragments wurde zu 3,578 bei 22° bestimmt.

G. Seligmann (1) benutzte hellfarbige (graulichweifse, hellbraune, selbst ganz wasserhelle) *Turmalin*krystalle von Dekalb, St. Lawrence County, New York, zu Controlmessungen, welche für die Polkante von R 47°11′ (Naumann-Zirkel giebt 46°50′ an) und für a : c = 1 : 0,4513005 ergaben. Die Fläche — R, schon früher angegeben, dann bezweifelt, konnte mit Bestimmtheit gemessen werden. Ferner wurden an brasilianischen Krystallen $-{}^5/_4 R$, $-{}^{15}/_4 R$, $-{}^9/_2 R$ und 10 R als neu bestimmt und endlich nach Des Cloizeaux' Notizen an pyrenäischen Krystallen einige neue Formen angegeben, bei denen jedoch die Winkelmessungen nicht gestatten, ein sicheres Symbol zu berechnen.

A. Cossa und A. Arzruni (2) beschreiben *Chromturmalin* aus den Chromeisenlagern des Urals. Das Mineral kommt auf Klüften des Erzes 4 km nordwestlich von der Hütte Syssert am linken Ufer der Kámenka und an mehreren anderen Punkten vor, unter denen das Dorf Šabry, südwestlich von Jekaterinburg und das Hüttenwerk von Nižne-Issetsk an der Nordwestgrenze des Districts von Syssert die schönsten Exemplare geliefert haben. Die Krystalle zeigen R 29, $-{}^{25}/_{14} R\, {}^{27}/_{25}$ und $\infty P\, {}^{13}/_{12}$ als neue Formen und ergeben das Achsenverhältnifs :

$$a : c = 1 : 0{,}54149,$$

die gröfste bisher am Turmalin beobachtete Hauptachse. Ausgezeichnet sind die Krystalle durch einen vorzüglichen Dichroïsmus,

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 217; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referate 1, 367. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 1.

gelbbraun parallel zur optischen Achse, blaugrün senkrecht dazu. Bei künstlicher Beleuchtung tritt wie bei Alexandrit vorwiegend eine rothbraune bis rubinrothe Färbung ein. Die chemische Analyse ergab :

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO [1])	MgO	CaO	Na_2O [2])	H_2O	Fl
36,79	9,51	30,56	10,86	2,91	4,47	0,72	1,36	2,25	0,65.

[1]) Mit Spuren von MnO. — [2]) Mit spuren von K_2O.

Summe = 100,08. — Spec. Gewicht = 3,111 bis 3,125.

B. K. Emerson (1) erwähnt flächenreiche *Datolith*krystalle aus dem Diabas (2) von Deerfield am Connecticut. Als neu wird die Fläche $^8/_5$ P 2 angegeben. — N. v. Kokscharow (3) erhielt beim Messen von elf *Datolith*krystallen von Andreasberg Winkelwerthe, die nur sehr wenig von denen Dauber's abweichen.

W. J. Lewis (4) benutzt das Vorkommen gut entwickelter *Zoïsit*krystalle mit Terminalflächen zu Controlmessungen, welche mit den von Brögger (5) gefundenen Werthen gut übereinstimmen.

G. vom Rath (6) bestimmte einen kleinen Krystall im körnigen Kalke von Auerbach an der Bergstrafse als *Orthit*. — G. A. König (7) fand in der Glimmergrube von Amelia Court House, Virginia, *Orthit* in grofsen, aber an beiden Enden abgebrochenen Krystallen. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3 [1])	La_2O_3 [2])	FeO	CaO	MnO	H_2O	Summe
32,90	17,80	1,20	8,00	14,20	10,04	11,32	1,00	3,20	99,66.

[1]) König nimmt die Formel CeO_2 an. — [2]) Und Di_2O_3.

Spec. Gewicht = 3,368.

F. P. Dunnington (8) liefert eine Analyse des *Orthits*, der den von Ihm untersuchten Mikrolith (9) begleitet :

(1) Sill. Am. J. [3] **24**, 352. — (2) Vgl. diesen JB. unter Paragenesis. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 15. — (4) Phil. Mag. [5] **14**, 121. — (5) Vgl. JB. f. 1879, 1208. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 539; Jahrb. Min. 1882, Referate **1**, 175. — (7) Philad. Acad. Proc. 1882, 104; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 423. — (8) Im Ausz. Sill. Am. J. [3] **24**, 154. — (9) Vgl. JB. f. 1881, 1407.

SiO_2	Al_2O_3	Ce_2O_3	La_2O_3	Di_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	X[1])
32,35	16,42	11,14	3,47	6,91	4,49	10,48	1,12	11,47	0,46.

1) Alkalien.

Summe = 100,62 (einschliefslich 2,31 Proc. H_2O).

W. E. Hidden (1) fand *Allanit* an der Stelle in Alexander County, Nordcarolina, wo auch der flächenreiche Beryll (2) vorkam, und in Wiseman's Glimmergrube, Mitchell County, Nordcarolina, an ersterer Localität in Prismen einem Feldspath dünn eingesäet, an letzterer in guten, bis zu 2 cm langen und 1 cm dicken, bisweilen stark zersetzten Krystallen. Von dem erst genannten Allanit wird ein Gehalt von 14 Proc. La_2O_3, von letzterem eine vollständige, von J. W. Mallet und W. H. Seamon ausgeführte Analyse angegeben :

SiO_2	Al_2O_3	Y_2O_3	Ce_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe
39,08	14,38	8,20	1,58	7,10	5,22	4,29	17,47	2,78	99,95.

Spur von MnO.

Nach J. W. Mallet (3) ergab ferner eine von W. T. Page ausgeführte Analyse des *Allanits* von Bedford County, Virginia, ungewöhnliche Werthe, die bei Annahme eines zweiwerthigen Berylliums zu $(\overset{I}{R}_2, \overset{II}{R})_4(\overset{VI}{R}_2)_6Si_{11}O_{44}$, von Be_2O_3 zu $(\overset{I}{R}_2, \overset{II}{R})_3(\overset{VI}{R}_2)_5Si_9O_{36}$ führen :

SiO_2	Al_2O_3	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
26,70	6,34	33,76	16,34	1,03	3,21	4,76	Spur

BeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Sp. Gew.
0,52	0,54	2,30	0,49	0,55	1,99	99,03	4,32.

W. J. Lewis (4) beschreibt am *Vesuvian* von Zermatt 7 P als neu. — Br. Schubert's (5) Analyse des grünlichen und farblosen *Vesuvians* von Jordansmühl, Schlesien, ergab im Gegensatze zu v. Lasaulx' und Websky's (6) Untersuchungen kein Mangan :

(1) Sill. Am. J. [3] 24, 374; Chem. News 46, 215. — (2) Siehe daselbst. — (3) Chem. News 46, 195. — (4) Phil. Mag. [5] 14, 121. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 639; Jahrb. Min. 1882, Referate 2, 198. — (6) Vgl. JB. f. 1880, 1441.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Summe
37,51	21,24	0,69	35,45	2,11	2,77	99,77.

A. v. Lasaulx (1) wendet dagegen ein, dafs sich Schubert's Analyse nicht auf die rosarothe Varietät vom Johnsberge, sondern auf die fast farblose von Gleinitz beziehe, in welcher v. Lasaulx auch kein Mangan fand, während die erstere, wiederholt geprüft, deutliche Manganreaction ergab. — F. J. Wiik (2) publicirt von Stark (Nr. 1) und Lindmann (Nr. 2) ausgeführte Analysen des *Vesuvians* von Kimito, Finnland :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Summe
1.	37,73	11,85	5,88	3,40	40,10	98,96
2.	37,42	12,31	4,77	4,13	39,01	97,64.

Clar (3) veröffentlicht die Analyse eines *Olivins*, der als Kern basaltischer Bomben, in Tuffen eingebettet, zu Fehring bei Gleichenberg, Steiermark, vorkommt :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
42,45	0,30	8,48	49,17	0,85	101,25	3,3592.

Nach A. Stelzner (4) ergab die von J. Meyer ausgeführte Analyse des *Olivins* aus dem Melilithbasalte (5) des Hochbohls bei Owen, Württemberg :

SiO_2	FeO	MgO	Summe	Sp. Gew.
41,90	29,16	28,48	99,54	3,314 bis 3,327.

N. v. Kokscharow (6) bestätigte durch Messungen A. v. Lösch's Bestimmung grofser, in Kalkspath eingewachsener Krystalle von der Nicolaje-Maximilianow'schen Grube, Südural, als *Olivin*. Eine von P. Nicolajew ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	X[1])	Summe	Sp. Gew.
40,11	1,18	0,22	57,73	0,16	99,40	3,191.

[1]) Glühverlust.

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 71 ; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referate 1, 142. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 111 ; Jahrb. Min. 1882, Referate 1, 16. — (3) Min. petr. Mitth. [2] 4, 85. — (4) Jahrb. Min. Beilageband 2, 388. — (5) Vgl. diesen JB. unter Geologie. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. 28, 275 ; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 319.

Ueber serpentinisirten Olivin siehe unter Geologie (Meta
phismus).

C. O. Trechmann (1) konnte auch krystallographisch
schon früher (2) besprochene schwefelhaltige Schlacke mit *Fa*
identificiren, indem Er maſs :

	Schlacke	Fayalit	Olivin
∞P =	130°18′	130°24′	130°2′
∞P̄∞ : ∞P =	114°51′	115°48′	115°59′
2P̆∞ =	81°28′	81°38′	80°53′.

A. Stelzner (3) beschreibt zinkhaltige *Fayalit*schlacken,
bei der Bleiarbeit auf der Muldener Hütte fallen. In den Tie
in denen die Schlacken erstarren, bildet sich eine kurzsä
förmige Absonderung senkrecht zur Tiegelwandung aus,
Innern Drusen mit 10 bis 50 mm groſsen Krystalltafeln
rhombischen Interferenzfiguren. Daneben lassen die Schla
eine isotrope Substanz in dunkelrothgelben Körnern und b
gelben Krystalliten, bisweilen Organismen täuschend ähn
Gruppirungen, endlich Zinkspinell in Oktaëdern oder in
morphosen Umhüllungen des Fayalits erkennen. Die vo
Schertel ausgeführten Analysen beziehen sich auf die
schlacke (Nr. 1), die Fayalitkrystalltafeln (Nr. 2) und di
ihrer Zusammensetzung schwankenden Spinelle (Nr. 3 un
Daſs der Gehalt der letzteren an Eisenoxyden nicht als
mengung, sondern als isomorpher Bestandtheil aufzufassen
geht daraus hervor, daſs im Wasserstoffstrom keine Verände
eintrat bei einer Temperatur, welche Magneteisen zu
reducirt haben würde.

1. Schlacke. — 2. Krystalltafeln. — 3 a. und 4 a. Zinkspinellanalyse
3 b. und 4 b. Werthe der Formel $10 ZnAl_2O_4 + 5 FeAl_2O_4 + 2 FeFe_2O_4$
$3 ZnAl_2O_4 + FeAl_2O_4 + FeFe_2O_4$.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 108. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 138
(3) Jahrb. Min. 1882, 1, 170.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	PbO	CuO	ZnO	MgO	CaO
(gef.).	20,7	2,5	—	48,8	1,4	3,9	1,2	14,4	1,2	3,9
(gef.).	28,45	1,31	—	41,98	—	2,50	0,60	18,55	0,84	3,00
(gef.).	—	50,55	24,49 [1]		—	—	—	27,21	—	—
(ber.).	—	50,55	10,30	12,77	—	—	—	27,21	—	—
a (gef.).	—	48,36	33,00 [1]		—	—	—	25,24	—	—
b (ber.).	—	48,36	16,12	15,27	—	—	—	25,24	—	—.

[1]) Als Fe_2O_3 bestimmt.

Summen : 1. = 102,4 (einschliefslich 0,3 Proc. BaO und 4,1 Proc. S), Abzug einer dem Schwefelgehalt äquivalenten Menge O = 100,4; = 101,68 (einschliefslich 0,75 Proc. SnO_2, 1,80 Proc. BaO und 1,70 Proc. S), Abzug einer dem Schwefelgehalt äquivalenten Menge O = 100,68; = 102,25; 3b. = 100,83; 4a. = 101,60; 4b. = 99,99.

W. Cross und W. F. Hillebrand (1) geben als neuen [Fun]dort für *Phenakit* Pike's Peak, El Paso County, Colorado, und beschreiben von dort 3 bis 7 cm grofse Krystalle der [Com]bination R . — R . — $^1/_2$ R . $^2/_3$ P 2 und vom spec. Gewicht 2,967 bei 23°. Das Nähere hinsichtlich des Vorkommens [wu]rde unter Topas (2) geschildert.

C. Klein (3) kommt für *Granat* und die an demselben zu [beo]bachtenden optischen Anomalien zu dem Resultate, dafs die[sel]ben auch hier secundärer Natur sind, so dafs das Mineral [nac]h wie vor als im tesseralen System krystallisirend anzu[neh]men sei. — F. Stolba (4) fand in zwei Proben der *Gra[na]ten*, welche in den Apotheken als Tara dienen, 72 resp. 76 [Pro]c. Pyrop, 5,3 resp. 7,7 Proc. Titaneisen, 0,8 resp. 0,7 Proc. [Zir]kon, 21,9 resp. 15,6 Proc. sonstige Mineralien, hauptsächlich [Tit]aneisen, aufserdem Pleonast, Augit, Hornblende, Kalkspath, [gem]einen Granat, Magnesit, seltener Quarz, Sapphir, Topas, [Tu]rmalin, Disthen, Olivin. — F. J. Wiik (5) publicirte Ana[l]ysen finnischer *Granaten* :

1. Eisenschwarz von Stansvik, analysirt von Pelkonen. — 2. Rother *Almandin* aus Glimmerschiefer von Orijarvi (∞ O), analysirt von Ungern.

(1) Sill. Am. J. [3] **24**, 282. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1543. — (3) Im Ausz. Ann. Phys. Beiblatt **6**, 851. — (4) Im Ausz. Chem. Centr. 1882, 185. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **7**, 111; Jahrb. Min. 1882, Referate **1**, 16.

— 3. und 4. Rother *Granat* aus Granit von Kidilä (202), Nr. 3 analysirt von Jansson, Nr. 4 von Faltenborg.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Summe
1.	34,53	n. best.[1]	32,35	—	32,26	99,14
2.	36,73	16,20	40,13	2,88	4,00	99,94
3.	39,03	17,40	38,65	2,22	0,94	98,24
4.	39,51	16,50	38,28	3,24	0,65	98,18.

[1]) Nur geringe Menge.

H. A. Keller (1) analysirte schwarze Krystalle von *Granat*, die sich titanhaltig erwiesen. Sie kommen in stark zersetztem Glimmerschiefer zu Darby, Pennsylvania, vor :

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe	Sp. Gew.
36,92	1,14	26,54	3,74	27,36	0,33	2,76	1,66	100,45	4,25.

J. W. Mallet (2) veröffentlicht die von W. H. Seamon ausgeführte Analyse eines blaſs hyacinthrothen *Granats* aus einem Ganggranite bei Amelia Court House, Virginia :

SiO_2	Al_2O_3	MnO[1])	FeO[1])	X[2])	Summe	Sp. Gew.
32,83	16,69	41,80	8,15	0,61	100,08	4,27.

[1]) Es wird ausdrücklich angegeben, daſs sich Eisen und Mangan nur als Oxydul vorfindet, während die Granatformel Gehalt an Oxyden voraussetzen würde. — [2]) Glühverlust.

Weitere *Granat*- sowie *Pyrop*- und *Kelyphit*analysen siehe unter Geologie (Metamorphismus).

B. W. Frazier (3) beschreibt *Axinit* von Bethlehem, Pennsylvanien, mit einigen neuen, aber wegen Unvollkommenheit unmeſsbaren Flächen. Er macht auf die Aehnlichkeit der Axinitformen mit denen des Datoliths aufmerksam, welche am deutlichsten hervortritt, wenn man G. vom Rath's $-5\bar{P}\,^5/_3$ (nach Naumann $\infty\bar{P}\infty$) zu $\infty P,'$ und $6\,'\check{P}'\,^3/_2$ (nach Naumann $-2P$) zu $\bar{P}\infty$ macht. Dann giebt :

Axinit : a : b : c = 1 : 1,56003 : 0,4872 ; ac = 91°51'28"; ab = 102°52'14"; bc = 81°56'59";

Datolith : a : b : c = 1 : 1,5712 : 0,49695 ; ac = 90° 6'; ab = 90° ; bc = 90°.

Beigefügt sind der Arbeit ausführliche Winkeltabellen.

(1) Philad. Acad. Proc. 1882, 54. — (2) Chem. News 46, 195. — (3) Sill. Am. J. [3] 24, 439.

E. Ludwig (1) lieferte eine Analyse des *Danburits* vom Scopi, Graubündten. Das zuerst für ein neues gehaltene Mineral war unter dem Namen *Bementit* eingesandt worden.

1. Analyse. — 2. Werthe der Formel $CaB_2Si_2O_8$.

	SiO_2	B_2O_3	CaO	MgO	Summe	Sp. Gew.
1.	48,52	28,77	23,03	0,30	100,62	2,985
2.	48,78	28,46	22,76	—	100	—.

H. C. Lewis (2) bespricht *Helvin* von der Glimmergrube bei Amelia Court House, Virginia. Obgleich die Krystalle nicht meßbar waren, so konnte doch optisch der tesserale Charakter bestimmt werden. Die Substanz ist, von Topazolith begleitet, in blauweißem Orthoklas eingewachsen. Eine von R. Haines ausgeführte Analyse lieferte die von anderen Helvinanalysen stark abweichenden Werthe :

1. Analyse. — 2. Dieselbe unter Berechnung eines Theiles des Mn als MnS und Abzug einer entsprechenden Menge O. — 3. Dieselbe nach Abzug der Gangmasse.

	SiO_2	BeO	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Mn	S
1 (gef.).	23,10	11,47	45,38	2,68	2,05	0,64	0,39	0,92	—	4,50
2 (corr.).	23,10	11,47	35,40	2,68	2,05	0,64	0,39	0,92	7,73	4,50
3 (corr.).	25,48	12,68	39,07	2,95	2,26	0,71	0,43	1,01	8,66	4,96.

Summen : 1. = 100,35 (einschließlich 9,22 Proc. Gangmasse); 2. = 96,10 (einschließlich 9,22 Proc. Gangmasse); 3. = 98,16. — Spec. Gew. = 4,306.

B. E. Sloan's (3), von J. W. Mallet publicirte Analyse des gleichen *Helvins* nähert sich dagegen der Zusammensetzung, welche für Helvin von anderen Fundorten angegeben wird, bedeutend mehr, namentlich durch einen höheren Gehalt an Kieselsäure und das Verhältniß zwischen Silicat und Sulfurid (10 : 3 anstatt 9 : 3); dagegen ist auch hier der hohe Mangan- und geringe Beryllgehalt auffallend.

SiO_2	BeO	MnO	FeO	Al_2O_3	Mn	S	Summe	Sp. Gew.
31,42	10,97	40,56	2,99	0,36	8,59	4,9	99,79	3,25.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 86, 270. — (2) Philad. Acad. Proc. 1882, 100; im Ausz. Sill. Am. J. [3] 24, 155. — (3) Chem. News 46, 195.

A. Weisbach (1) beschreibt *Kieselwismuth* in schwarzen, Sphäroïden, aus denen dreikantige Ecken $\left(\frac{2O2}{2}\right)$ hervorragen, vermuthlich von Schneeberg.

L. Bourgeois (2) erhielt *Meionit*krystalle von 0,5 mm und solche von *Wollastonit* von 1 mm Länge, wenn Er die Bestandtheile der Formel entsprechend gemengt schmolz und dann die Temperatur lange Zeit etwas unter dem Schmelzpunkt erhielt.

F. J. Wiik (3) publicirt die von Lagus (Nr. 1) und Oekkonen (Nr. 2) ausgeführten Analysen eines *Skapolith*, von Stansvik, Finnland.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Summe
1.	47,6	33,5	17,2	98,3
2.	45,6	32,6	23,4	101,6.

A. Stelzner (4) liefs durch H. Schulze den *Melilith* vom Hochbohl bei Owen, Württemberg, als den Hauptbestandtheil Seiner Melilithbasalte (5) analysiren:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
44,76	7,90	5,16	1,39	8,60	27,47	2,65	0,83	1,42	99,68.

Spec. Gewicht = 2,99 (durch Einschlüsse etwas zu hoch).

H. Baumhauer (6) schliefst aus den asymmetrischen Aetzfiguren, die Er beim Anätzen eines vesuvischen *Nephelins* erhielt, sowie aus ihrer vierfach verschiedenen Orientirung auf vier verschiedenen Abschnitten der Fläche ∞P auf Hemiëdrie in Verbindung mit Hemimorphismus nach der Hauptaxe, sowie auf Vierlingsbildung, wobei je zwei Individuen mit ∞P2, je zwei Individuen mit 0P als Zwillingsebene verbunden sind.

R. D. M. Verbeek und R. Fennema (7) beschreiben Gesteine, welche den in aufsereuropäischen Felsarten so seltenen *Leucit* (meist mikroskopisch, aber auch in 10 mm grofsen Kry-

(1) Jahrb. Min. 1882, 2, 256. — (2) Compt. rend. 94, 228; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referate 1, 196. — (3) In Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 110; Jahrb. Min. 1882, Referate 1, 16. — (4) Jahrb. Min. Beilageband 2, 381. — (5) Vgl. diesen JB. unter Geologie. — (6) Zeitschr. Kryst. 6, 209. — (7) Jahrb. Min. Beilageband 2, 186.

stallen) führen, von dem Vulcan Muriah, Java. — A. Frenzel (1) analysirte *Leucit*, der von O. Schneider bei Alexandria gesammelt wurde. Das Mineral dürfte römischen Ursprungs und zum Zwecke der Verarbeitung nach Alexandria gebracht worden sein :

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Summe	Sp. Gew.
54,90	23,50	21,54	99,94	2,47.

Eine Analyse vesuvischen *Leucits* vgl. unter Geologie (Laven).

H. C. Lewis (2) behandelt gesetzmäfsige Verwachsungen von *Biotit-* und *Magneteisen* einerseits und *Muscovit* andererseits. Die beiden Glimmer durchdringen sich vollkommen und sind krystallographisch so übereinstimmend orientirt, dafs die Schlagfigur des einen ohne Sprung in den andern übersetzt. Magneteisen ist nur oberflächig aufgesetzt. Die gestrickte Form führt Lewis auf Anschmiegung an die Glimmerform, nicht, wie Andere, auf Zwillingsverwachsungen des Magneteisens zurück. — A. Renard (3) analysirte ein *glimmerartiges* gelbes *Mineral*, das in doppelbrechenden sechsseitigen Lamellen auf Gängen im Quarzit von Nil St. Vincent vorkommt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
47,02	34,82	2,57	0,68	0,52	0,20	4,60	0,18	8,35	98,94.

A. v. Groddeck (4) bestätigt durch eine von Fraatz ausgeführte Analyse des *Sericits* von Werlau am Rhein (5) Laspeyres' (6) Deutung desselben als Kaliglimmer :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CuO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5	Summe
45,56	36,76	1,18	0,85	0,03	9,29	1,36	5,16	Spur	100,16.

Spec. Gewicht = 2,87 bis 2,88.

A. Pichler (7) publicirt die von Sennhofer ausgeführte Analyse eines *Sericits* von Wiltau, Tirol :

(1) Min. petr. Mitth. [2] 5, 186. — (2) Philad. Acad. Proc. 1882, 311. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 432. — (4) Jahrb. Min. Beilageband 2, 92. — (5) Vgl. diesen JB. unter Geologie (Sericitschiefer). — (6) Vgl. JB. f. 1880, 1451. — (7) Min. petr. Mitth. [2] 5, 188.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	X[1])	Summe
41,35	19,28	17,87	2,06	0,37	3,48	8,29	6,16	0,18	99,04.

[1]) Graphit.

A. Arzruni und A. Damour (1) beschreiben einen auch schon von P. W. Jeremejew (2) erwähnten, dem *Fuchsit* verwandten Glimmer, der gleichzeitig mit Chromturmalin (3) bei der Hütte Syssert, Ural, vorkommt. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	X[1])	Summe	Sp. Gew.
46,17	29,71	3,51	2,03	2,28	10,40	5,42	99,52	2,88.

[1]) Glühverlust.

H. Knutsen (4) liefert die Analyse eines *Damourits* von Fen, Scandinavien:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Sp. Gew.
45,72	37,17	2,18	2,00	0,05	6,69	1,44	6,79	99,04[1])	2,81.

[1]) Das unten citirte Referat macht darauf aufmerksam, daſs die Summirung vielmehr 102,04 beträgt.

Nach A. Renard und Ch. de la Vallée Poussin (5) ist der typische *Ottrelith* von Ottrée und Serpont triklin und ganz erfüllt von dunkeln Partien (Kohle?) und Quarzeinschlüssen.

A. Schrauf (6) analysirte die grüne *Chrysopraserde* vom Gläserndorf bei Frankenstein, Schlesien, und nennt sie *Schuchardtit*:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	MgO	CaO	X[1])	Summe	Sp. Gew.
33,79	15,47	4,01	3,26	5,16	25,87	1,38	11,54	100,48	2,256.

[1]) Glühverlust.

G. Woitschach (7) publicirt die Analyse (Nr. 1) eines in Drusen des Granits von Königshain, Oberlausitz, vorkommenden *Aphrosiderits*. Beigefügt sind die Werthe der Formel $\overset{II}{R}_5(\overset{VI}{R_2})Si_5O_{18} + 2\,(\overset{VI}{R_2})H_6O_6$ (Nr. 2).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	P_2O_5	H_2O	Summe
1 (gef.).	27,06	19,56	11,71	28,91	1,18	0,38	Spur	9,73	98,53
2 (ber.).	26,75	18,26	14,27	29,52	1,16	0,40	—	9,63	100.

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 16. — (2) Zeitschr. Kryst. 5, 590. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1544. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 514. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 320. — (6) Zeitschr. Kryst. 6, 386. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 85.

Ueber einige weitere zur Chloritgruppe gehörige Mineralien (*Pyknotrop, Parachlorit, Lernilith, Berlauit*) siehe unter Geologie (Metamorphismus).

An derselben Stelle des vorliegenden JB. vgl. auch über *Serpentin*.

Friederici (1) findet, wie M. Bauer publicirt, in dem *Metaxit* von Reichenstein, Schlesien, im Gegensatze zu R. Hare (2) nur eine Spur von Thonerde, wonach sich die alte Auffassung des Metaxits als einer Varietät des *Serpentins* bestätigen würde:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O Li_2O	H_2O	Summe	Sp. Gew.
42,78	Spur	2,79	40,37	0,40	1,52	12,17	99,98	2,549.

A. Schrauf (3) analysirte einen *Meerschaum*, welcher mit Hydrophan die Eigenschaft theilt, durch Wassereinsaugen vorübergehend durchsichtig zu werden.

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CO_2	H_2O [1]	H_2O [2]	Summe
51,65	4,77	22,75	0,47	9,78	10,92	100,34.

1) Bei 100°. — 2) Bei Rothgluth.

Ueber Mineralien, die dem *Talkoïd* und *Aphrodit* ähnlich sind, siehe unter Geologie (Metamorphismus).

F. J. Wiik (4) findet für *Augit* und *Hornblende* einen Zusammenhang zwischen optischen und chemischen Eigenschaften, indem bei Augit mit zunehmendem Eisenoxydulgehalt, bei Hornblende mit zunehmendem Thonerdegehalt der Winkel (γ) wächst, welchen die Richtung der kleinsten Elasticität mit der Hauptachse bildet. Die betreffende Richtung liegt bei Augit im stumpfen, bei Hornblende im spitzen Winkel der krystallographischen Achsen. Soweit die in der Tabelle gegebenen Werthe für Eisenoxydul und Thonerde durch neue Analysen gefunden wurden, sind solche unter den in der Tabelle angewandten Nummern unten beigefügt. Analysirt wurden Nr. 5 von E. Moberg, Nr. 7, 12 und 18 von Castrén, Nr. 8 von

(1) Jahrb. Min. 1882, 1, 161. — (2) Vgl. JB. f. 1879, 1224. — (3) Zeitschr. Kryst. 6, 342. — (4) Zeitschr. Kryst. 7, 78; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referate 1, 187.

J. Hjelmman, Nr. 9 von E. Hjelt, Nr. 19a von A. Nykop Nr. 19b von K. Åkerstedt, Nr. 19c von A. Blomgré Nr. 21 von A. Hoffrén, Nr. 22 von T. Wasz, Nr. 26a vo H. Nylander und Nr. 26b von A. Arvelin.

	Augitarten :		γ	FeO Proc.
1.	*Malakolith,*	dunkel, Orijärvi . .	36°30′	1,08
2.	„	gelblich, Wampula .	37°	0,99
3.	„	licht, Orijärvi . .	38°	2,52
4.	„	grünlich, Wampula .	38°30′	?
5.	„	graugrün, Kavis-Lojo .	39°	2,68
6.	*Diopsid,*	grün, Pargas . .	39°	?
7.	„	grün, Ihtis . . .	38 bis 40° [1])	4,81
8.	*Malakolith,*	grün, Pelkäne . .	39°30′	4,00
9.	„	grün, Lojo (Hermala) .	39°30′	4,97
10.	„	grün, Pitkäranda . .	40°	?
11.	„	grün, Tavastby . .	41°	5,52 6,00
12.	„	grün, Stansvik . .	42°30′	10,38
13.	*Pyroxen,*	grün, Helsingfors . .	42°30′	11,75 12,29
14.	*Augit,*	schwarz, Pargas . .	43°30′	15,75
15.	„	schwarz, Torneå . .	44°30′	?
16.	*Diallag,*	dunkelgrün, Lojo (Ojamo)	45°30′	?
17.	*Malakolith,*	roth, Stansvik . .	46°	20,44
18.	„	schwarz, Lojo (Ojamo)	48°	27,50

[1]) Lichtgefärbter Kern = 38°; dunkle Hülle = 40°.

	Hornblendearten :		γ	Al_2O_3 Proc.
19.	*Aktinolith,*	lichtgrün, Lojo . .	16 bis 18°	1,89 bis 3,17
20.	„	lichtgrün, Orijärvi .	17°	1,69
21.	„	dunkelgrün, Orijärvi .	18°30′	5,10
22.	*Hornblende,*	schwarz, Sillböle . .	18°30′	4,98
23.	*Anthophyllit,*	Degerö	20°	7,9 9,4
24.	*Hornblende,*	schwarz, Pargas . .	24°30′	11,92 13,75
25.	„	lichtgrün, Pargas . .	26°30′	15,37 16,42
26.	„	lichtgrün, Korpo, Åfvensor	27°30′	20,10 20,73

päteren (1) Arbeit werden noch folgende Augit- und
eanalysen aber ohne optische Untersuchung publicirt.
*ugit*analysen siehe unter Geologie (Basalt und Laven).

ꞁr *Malakolith* aus Chloritschiefer von Orijärvi, von Lemström
3. etwas zersetzter *Malakolith* von Tavastby, Helsinge, analysirt
ꞁn; ferner C. *Hornblende* von Sillböle, von Wasz analysirt und
derholung der Analyse Nr. 21 durch Leontjeff.

$)_2$	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
19	2,17	2,68	0,68	17,20	24,34	99,51
31	6,46	4,81	—	14,48	24,87	100,93
5	4,8	4,0	—	14,2	25,8	101,4
)3	—	4,97	0,22	15,88	25,48	99,58
76	—	10,38	1,34	9,95	23,90	98,33
37	4,15	27,50	0,14	3,00	20,58	101,74
15	—	2,80 [1])	0,68 [2])	16,12	25,05	98,10
74	—	10,10	—	19,36	18,73	99,08 [3])
15	1,89	4,87	—	22,98	13,96	99,15
36	2,83	4,74	—	22,72	13,57	99,12
95	3,17	5,77	—	22,46	11,99	99,34
)2	5,10	1,01	—	20,99	16,68	100,70
)7	4,98	19,29	—	3,99	12,44	100,67
15	20,10	4,41	—	16,48	13,30	97,74
2	20,73	4,77	—	16,45	13,16	98,23
17	4,98	19,29	—	3,99	12,44	100,67
14	8,63	2,68	—	21,12	11,82	100,64.

. — [2]) Mn_2O_3. — [3]) Einschliefslich 3,10 Proc. Glühverlust.

künstlichen *Wollastonit* siehe unter Meionit (2).
eisbach (3) mafs am *Bronzit* aus dem Meteoriten
sgrün die Combination $\infty P \,.\, 0P \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, \infty\breve{P}\infty$.
$\bar{P}2 \,.\, \infty\breve{P}2 \,.\, {}^1/_4\breve{P}\infty \,.\, \bar{P}\,{}^4/_3 \,.\, \bar{P}2 \,.\, \bar{P}4 \,.\, {}^1/_2\bar{P}2$.
${}^3/_2$ mit der Hauptspaltungsrichtung parallel zu $\infty\breve{P}\infty$.
en von *Bronzit, Enstatit, Diallag, Omphacit* siehe
ogie (Metamorphismus und Basalt).
ndén (4) fand einen *Petalit* von Utö der Formel
$_{10}$ analog zusammengesetzt, wenn man Kalk und

Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 110; Jahrb. Min. 1882, Referate 1,
Vgl. diesen JB. S. 1552. — (3) Jahrb. Min. 1882, 2, 253. —
Zeitschr. Kryst. 7, 81.

Phosphorsäure der Analyse Nr. 1 als von einer Beimer mikroskopisch nachweisbaren Apatits herrührend betrachte

	SiO_2	Al_2O_3	Li_2O	Na_2O	CaO	P_2O_5	H_2O	S
1 (gef.).	76,91	16,85	4,15	0,73	0,27	0,31	0,84	
2 (corr.).	77,97	17,08	4,22	0,73	—	—	—	

F. A. Genth (1) liefert eine Analyse des *Hid* *(Spodumens)*, in welchem Er im Gegensatze zu J. L. Smit Chrom nachweist, das Er als Pigment auffaſst.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	Li_2O	Na_2O	K_2O	Summe	Sp
63,95	26,58	0,18	1,11	6,82	1,54	0,07	100,25	3

Nach G. Lindström (3) enthält der röthlichgrau graue *Bustamit* von Langbån:

SiO_2	MnO	FeO	CaO	MgO	BaO	K_2O	Na_2O	X [1])	Su
47,66	31,65	0,48	18,16	1,18	0,19	0,12	1,15	0,52	1(

[1]) Durch Schwefelwasserstoff fällbar.

Spec. Gew. = 3,40.

F. Berwerth (4) behandelt die chemische Zusam setzung der *Hornblenden*. Die Arbeit ist gegründet au Discussion einiger älterer (5) und der folgenden neuen Anal

1. *Tremolith* vom St. Gotthard. — 2. *Arfvedsonit* vom Berg Nu nausak in der Bucht Kangerdluarsuk, Grönland. — 3. *Hornblende* vom Breithaupt's *Syntagmatit*. — 4. *Pargasit* von Pargås. — 5. *Glauk* von Zermatt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Su
1.	58,40	0,56	—	0,26	13,63	24,82	—	—	1,85	9
2.	47,08	1,44	1,70	35,65	2,32	—	2,88	7,14	2,08	10
3.	39,80	14,28	2,56	19,02	10,73	9,10	2,85	1,79	1,42	10
4.	42,97	16,42	—	1,32	14,99	20,14	2,85	1,33	0,87	10
5.	58,76	12,99	—	5,84	2,10	14,01	—	6,45	2,54	10

[1]) Einschlieſslich 1,66 Proc. Fluor.

Spec. Gew.: 1. = 3,027; 2. = 3,4535; 3. = 3,298; 4. = 3, 5. = 3,0465.

(1) Sill. Am. J. [3] **22**, 68; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 5 (2) Vgl. JB. f. 1881, 1392. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 5 (4) Wien. Acad. Sitzungsber. (1. Abth.) **85**, 153. — (5) Vgl. JB. f. 1465; f. 1879, 1228.

Die empirische Formel des *Tremoliths* ist hiernach $H_4Mg_{18}Ca_5Si_{20}O_{60}$, wird aber als auf ein Gemisch von 3 Theilen Tremolith $\overset{II}{R}SiO_3$ (worin Mg : Ca = 7 : 5) und 2 Theilen Talk ($H_2Mg_3Si_4O_{12}$) gedeutet. Gleiche Mengen von Talk werden im *Strahlstein* (1) und *Nephrit* (1), den Berwerth als dichten Strahlstein betrachtet, angenommen, während der Rest dann isomorphe Mischungen der Silicate $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ und H_2SiO_3 darstellt. Aehnlich wird für *Arfvedsonit* eine Muscovitbeimengung in Abzug gebracht, was einen nach $13\,FeSiO_3 + CaSiO_3 + 4\,Na_2SiO_3 + 2\,H_2SiO_3$ zusammengesetzten Rest ergiebt. Die Berechnung der vesuvischen *Hornblende* auf $\overset{II}{R}_2SiO_4$ stimmt etwas besser bei Annahme von Muscovit als Beimengung; doch setzt Berwerth Meroxen voraus, weil nur dieser am Vesuv vorkommt. Beim *Pargasit* kommt Phlogopit in Abzug und wird für die rein gedachte Substanz die Formel $8\,Al_4Si_3O_{12} + 9\,Ca_2SiO_4 + 7\,Mg_2SiO_4 + H_4SiO_4$ angenommen. *Glaukophan* läfst sich nur gezwungen auf isomorphe Mischungen der Silicate $Al_2Si_3O_9$, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, Na_2SiO_3 und H_2SiO_3 zurückführen. — Weitere *Hornblende*analysen siehe unter Geologie (Metamorphismus). — N. v. Kokscharow (2) mafs an verschiedenen *Hornblende*varietäten folgende Säulenwinkel:

Schwarze *Hornblende* vom Vesuv	124° 9′30″
Farblose *Hornblende* aus den Schischimsker Bergen, Ural	124°24′40″
Smaragdgrüner *Kupfferit* aus Transbaikalien . .	124°30′ 0″
Schwarze *Hornblende* von Pargas	124° 8′ 0″
Kokscharowit von Transbaikalien	124° 4′ 9″.

Als die geeignetsten allgemeinen Achsenverhältnisse bezeichnet Er die von A. v. Nordenskiöld gegebenen:

$$a : b : c = 0{,}548258 : 1 : 0{,}293765;\quad ac = 75°2'0''.$$

M. Bauer (3) publicirt von Friederici ausgeführte Analysen natronhaltiger *Hornblendeasbeste* aus Mexico (Nr. 1) und von Reichenstein, Schlesien (Nr. 2). Der erstere war äufserlich dem Krokydolith sehr ähnlich.

(1) Discutirt werden die im JB. f. 1879 und 1880 citirten Analysen. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 28, 19. — (3) Jahrb. Min. 1882, 1, 158.

a. Analysen; b. dieselben nach Abzug des als unwesentlich betrachteten Wassergehaltes auf 100 reducirt; c. Werthe der empirischen Formel für Nr. 1 = 20 $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ + 5 $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ + 73 $MgFe_2Si_4O_{12}$ + 187 $CaMgSi_2O_6$ + 175 $MgSiO_3$; für Nr. 2 = 118 $MgSiO_3$ + 48 $CaSiO_3$ + 10 Na_2SiO_3 + 7 $FeSiO_3$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
1a (gef.).	55,48	2,01	12,32	—	—	17,23	10,35	1,54	1,47	100,40
b (corr.).	56,08	2,03	12,45	—	—	17,42	10,46	1,56	—	100
c (ber.).	56,22	2,05	12,43	—	—	17,33	10,43	1,54	—	100
2a (gef.).	57,69	—	—	2,46	0,13	23,68	13,39	3,14	0,17	100,76[1])
b (corr.).	57,41	—	—	2,58		23,56	13,32	3,13	—	100
c (ber.).	56,68	—	—	2,56		23,96	13,65	3,15	—	100.

[1]) Einschliefslich 0,10 Proc., in Flufssäure unlöslich.

Spec. Gew. : 1. = 3,000 bis 3,073; 2. = 2,96.

K. Seubert und G. Linck (1) analysirten fünf *Nephrite* aus dem Pfahlbau zu Maurach am Ueberlinger See.

1. Lauchgrün, die in den Bodenseepfahlbauten häufigste Varietät. — 2. Schwarzgrün. — 3. Lederbraun, war offenbar der Einwirkung des Feuers ausgesetzt gewesen. — 4. Verwittert, grün. — 5. Stark verwittert, oberflächig abfärbend, im Innern zum Theil bröckelig. — Nr. 1, 3 und 5 von Seubert, Nr. 2 und 4 von Linck analysirt.

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	X[1])	CO_2	H_2O	Summe	Y[2])
1.	57,57	0,95	4,71	12,62	22,25	0,46	—	1,21	99,77	0,972
2.	54,94	—	9,10[3])	12,66	21,20	0,50	—	2,42	100,82	1,112
3.	57,30	3,32	1,82	12,45	23,44	0,16	—	1,13	99,62	0,986
4.	56,82	5,45	3,38	12,48	20,41	0,11	Spur	1,31	100,46[4])	0,984
5.	55,49	0,96	4,27	13,89	21,71	0,62	0,98	1,87	99,79	0,972.

[1]) Alkalien, sehr wenig K_2O. — [2]) Werthe für $\overset{II}{R}O$, wenn SiO_2 = 1 gesetzt wird. — [3]) Aus dem Oxyd berechnet, da die directe Bestimmung verunglückte. — [4]) Differenz zwischen Summe und Posten. F. N.

Aufserdem Spuren von Thonerde und stickstoffhaltiger organischer Substanz.

J. W. Mallet (2) veröffentlicht zwei von C. L. Allen ausgeführte *Nephrit*analysen, welche beide sich ungezwungen der Hornblendeformel $\overset{II}{R}SiO_3$ unterordnen. In Nr. 1 ist $\overset{II}{R}$ = $^7/_{10}$ Mg + $^3/_{10}$ Ca; in Nr. 2 = $^2/_3$ Mg + $^1/_3$ Ca.

(1) Ber. 1882, 219; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referat **2**, 32. — (2) Chem. News **46**, 216.

1. Von F. Stoliczka in einem der von den Chinesen im Küenlüngebirge betriebenen Steinbrüche gesammelt; blafsseegrün. — 2. Hokotika, Westküste der Südinsel von Neuseeland; in verschiedenen grünen Nuancen gefärbt, von denen eine dunkle zur Analyse ausgewählt wurde.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Sp. G.
1.	57,35	1,03	1,22	22,73	13,40	0,25	0,23	2,69	98,90	2,98
2.	56,34	1,60	4,86	20,23	13,51	0,27	0,31	3,57	100,69	3,026.

E. Jannettaz und L. Michel (1) untersuchten den von Alibert im Bette des Baches Onot (2) unweit des Berges Botogol (2), nordwestlich von der Südspitze des Baikalsees, gesammelten *Nephrit*.

1. Helle Varietät. — 2. Grüne Varietät.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	X [1])	Summe	Sp. Gew.
1.	56,60	1,37	2,38	23,04	13,45	3,03	99,87	3,08 bis
2.	55,13	8,50		19,67	14,13	3.10	100,53	3,2.

[1]) Glühverlust.

G. H. Williams (3) fand *Glaukophan* als Felsgemengtheil in Geröllen des Flusses Stura zwischen Germagnano und Lanzo bei Turin. Es sind Eklogite, theils Glaukophan, Granat, Quarz, viel Rutil und wenig Augit, theils neben Glaukophan viel Augit und Arfvedsonit, theils wenig Glaukophan, viel Omphacit, accessorisch Quarz, Rutil und Eisenkies enthaltend. Ferner kommt bei Pegli an der Riviera ein Glaukophan führendes serpentinisirtes Hornblendegestein vor.

N. v. Kokscharow jun. (4) beschreibt tafelförmige, farblose *Berylle* aus einer der Goldseifen im südlichen Ural. — W. E. Hidden (5) bildet einen lose im Boden in Alexander County, Nordcarolina, aufgefundenen *Beryll*krystall ab, der sich durch besonders schöne Beschaffenheit der Flächen (darunter die seltenen $3P^3/_2$ und $4P^4/_3$ breit entwickelt) auszeichnet. Der nur leicht aquamarin gefärbte Krystall ist 1 cm lang, 30 mm dick. — F. J. Wiik (6) publicirt die von K. Brax (Nr. 1)

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 304. — (2) Die geographischen Namen mit der von A. Arzruni in Seinem Referate gegebenen Correctur. — (3) Jahrb. Min. 1882, **2**, 201. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. **27**, 35. — (5) Sill. Am. J. [3] **24**, 372. — (6) Zeitschr. Kryst. **7**, 80.

und O. Runth (Nr. 2) ausgeführten Analysen eines in Krystallen bis zu 30 cm (!) Durchmesser nahe der Kupfergrube Orijärvi bei Paavo im Kiskokirchspiele, Finnland, vorkommenden *Berylls*. Umgeben sind die Krystalle von einer Zone strahlig-blätterigen rothen Albits.

	SiO_2	Al_2O_3	BeO	Summe
1.	66,37	19,26	14,01	99,64
2.	67,10	18,59	14,18	99,87.

W. Cross und W. F. Hillebrand (1) schildern die Mineralien aus dem Basaltmandelstein (Feldspathbasalt) des Table Mountain bei Golden, Colorado. Beobachtet wurden Kalkspath, Aragonit, Apophyllit, Analcim, Chabasit, Mesolith, Natrolith, Stilbit, Thomsonit. Unter den Zeolithen ist *Chabasit* der älteste; ihn übertrifft nur noch eine nicht näher bestimmbare Lage und ein gelber Kalkspath an Alter. Die Krystalle sind Rhomboëder bis zu 1 cm Durchmesser, mitunter Zwillinge. Eine zweite Generation ist jünger als Thomsonit und Analcim. Auch vom *Thomsonit* treten zwei Generationen auf, die ältere mit dem Chabasit eng verwachsen, in $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . 0P$ krystallisirt, die jüngere mit einigen Brachydomen. Finden sich zwischen beiden Generationen keine Zwischenlagen eines anderen Zeoliths, so setzt die jüngere die Krystalle der älteren direct fort, ihre Demarcationslinie ist aber durch die gelbliche Färbung der jüngeren deutlich erkennbar. Die jüngere Generation bildet häufig Bündel und unvollkommen radial angeordnete Aggregate, denen Mesolithnadeln aufsitzen. Die unten angeführten Analysen (von denen sich Nr. 1 auf die ältere, Nr. 2 auf die mit einigen Mesolithnadeln verunreinigte jüngere Generation bezieht) ergaben viel Kieselsäure, doch wurde dieses Resultat durch Controlanalysen an sorgfältigst ausgesuchtem Materiale (41,6 und 40,877 Proc. SiO_2) bestätigt. Eine wechselnde Menge Wasser, gewöhnlich gegen 2 Proc., entwich erst bei sehr hoher Temperatur. Jünger als der ältere Thomsonit ist *Analcim* (2O2 . $^3/_2$O, letztere Form

(1) Sill. Am. J. [3] **23**, 452 und **24**, 129; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referate **2**, 27.

bislang nur von den Kerguelen bekannt). Eine jüngere Generation bildet sehr kleine, klare Krystalle. An einer Stelle des Berges wurden bis zu 5 cm grofse Krystalle beobachtet. Früher für Leucit gehalten gaben sie den zweiten amerikanischen Fundort dieses Minerals ab, für welches jetzt nur das mikroskopische Vorkommen in den Gesteinen aus Wyoming übrig bleibt. — Der nächst jüngere Zeolith ist *Apophyllit* (Analyse Nr. 3) in mitunter bis 12 mm grofsen Krystallen ($\infty P \infty . P . 0P$, letzteres oft fehlend), die in den kleineren Hohlräumen vorkommen, während in den gröfseren die Individuen kleiner sind. Die optische Untersuchung ergab Anomalien, die im Sinne Klein's, Ben Saude's und Klocke's gedeutet werden, unter Abweisung der Rumpf'schen Hypothese einer mimetischen Krystallform. Bisweilen wird der Apophyllit zum *Albin*, aber nicht durch Bildung von Kalkspath, sondern durch Verlust an Fluorcalcium und Alkalien. — *Kalkspath* in farblosen oder strohgelben Krystallen folgt dem Apophyllit, während ein weingelber die älteste Bildung (siehe oben) darstellt und *Aragonit* als jüngste vorkommt, nur bisweilen noch von Mesolithnadeln bedeckt. — *Mesolith* ist der jüngste Zeolith. Seine Nadeln sind so fein, dafs seine Bestimmung nur auf chemischem Wege (Analysen Nr. 4) möglich war. — An anderen Stellen desselben Basaltberges sind grofse Hohlräume (1,8 bis 2,5 m horizontaler, 0,6 m verticaler Durchmesser) von einem grünlich-gelben Sande (Analyse Nr. 5) mit eingeschaltenen weifsen Lagen, aus denen sich weifse, auf *Laumontit* stimmende Krystalle (Analyse Nr. 6) gewinnen liefsen, erfüllt. Die Analysen zeigen die Identität beider Substanzen. Andere Hohlräume siud mit einem röthlichgelben Sande (Analysen Nr. 7) gefüllt mit kleinen, höchstens 2 mm grofsen radialkugeligen Aggregaten (Analyse Nr. 8); ersterer wird als ein Gemenge von *Laumontit* und *Stilbit*, letztere als *Thomsonit* gedeutet.

1. *Thomsonit*, ältere Generation. — 2. *Thomsonit*, jüngere Generation. — 3. Apophyllit. — 4. *Mesolith*. — 5. Grünlich - gelber Sand (*Laumontit*). — 6. Weifse Krystalle (*Laumontit*). — 7. Röthlich - gelber Sand (Gemenge von *Laumontit* und *Stilbit*). — 8. Radial kugelige Aggregate von *Thomsonit*.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Fl	Summe
1.	40,681	30,117	—	11,921	4,444	—	12,857	—	100,020
	40,703	29,749	—	11,895	n. best.	—	n. best.	—	—
2.	42,662	29,252	—	10,900	4,920	—	12,275	—	100,009
	n. best.	29,286	—	10,900	n. best.	—	12,387	—	—
3.	51,886	1,540	0,130	24,513	0,590	3,809	16,523	1,700	100,691 [1]
4.	46,138	26,880	—	8,770	6,190	—	12,168	—	100,146
	46,020	26,870	—	nicht bestimmt		—	12,169	—	—
	46,333	n. best.	—	„	„	—	12,130	—	—
5.	51,738	21,649	0,947	11,949	0,191	0,352	13,297	—	100,123
6.	52,835	21,619	—	11,406	0,484	0,424	13,324	—	100,092
7.	55,370	17,641	0,790	8,525	1,429	0,173	16,278	—	100,206
	54,802	17,557	0,754	8,412	1,506	0,069	17,040	—	100,140
8.	40,518	29,216	0,788	12,427	4,306	—	12,794	—	100,049.

[1]) Nach Abzug einer dem Fl äquivalenten Menge Sauerstoff (0,716 Proc.) = 99,975.

R. Raffelt (1) beschreibt die Zeolithe aus dem Basalt des Eulenbergs bei Leitmeritz. Beigegeben ist der Arbeit eine von A. Svehla ausgeführte Analyse des in Halbkugeln vorkommenden *Thomsonits*:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
38,440	31,480	13,600	3,534	12,930	99,984.

F. J. Wiik (2) theilt folgende zwei Analysen eines *Desmins* von den Faröer mit:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	H_2O	Summe
57,09	16,52	9,08	—	17,79	100,48
56,68	17,59	7,65	2,11	15,94	99,97.

Ch. O. Trechmann (3) maſs sehr gute *Epistilbit*krystalle (4) aus einem basaltischen Mandelstein, der zu Castle Eden bei Hartlepool, England, als Chausseematerial gefunden wurde, aber nicht aus der Nähe stammt, sondern vermuthlich als Ballast dorthin kam. Trotz bedeutender Schwankungen in den Winkelwerthen nimmt Er, da sich keine Gesetzmäſsigkeit für dieselben

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1882, 24. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 112; Jahrb. Min. 1882, Referate 1, 16. — (3) Jahrb. Min. 1882, 2, 260. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 1399; f. 1880, 1467.

nachweisen läſst, kein triklines, sondern ein monoklines Krystallsystem an mit den Elementen

a : b : c = 0,506056 : 1 : 0,576265; ac = 55°57′31″.

Er ist geneigt, den Epistilbit, Parastilbit und Reiſsit für identisch zu halten. — P. Jannasch (1) untersuchte diesen Epistilbit, sowie solchen von Island und *Heulandit* von Island chemisch und kommt zu dem Resultate, daſs Heulandit 0,5 oder 1 Aequivalent Wasser mehr als Parastilbit enthält, je nachdem man dem letzteren 5 (14,78 Proc.) oder 5,5 (15,99 Proc.) Aequivalente Wasser zuschreibt, zwischen welchen Procentzahlen die beobachtete Wassermenge (15,29 bis 15,68 Proc.) die Mitte hält.

1. und 2. Epistilbit von Hartlepool, England. — 3. und 4. Epistilbit von Berufjord, Island. — 5. und 6. Heulandit von Berufjord, Island.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SrO	Li_2O	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Sp. G.
1.	56,54	19,17	8,75	—	—		1,25	15,68	101,89	2,247
2.	56,76	18,20	8,61	—	—		1,69	15,52	100,78	
3.	57,57	17,49	7,98	—	Spur		1,69	15,29	100,02	2,245 bis 2,255
4.	57,70	17,86	8,18	—	0,05	0,06	1,44	15,35	100,14	
5.	57,72	16,47	7,00	0,49	Spur	0,44	1,63	16,91	100,66	2,185 bis 2,216.
6.	57,71	16,87	6,92	0,60	0,10	0,26	1,36	16,82	100,14	

Ueber die Temperatur, bei welcher der Wassergehalt entwich, wurden mit Heulandit und Epistilbit vergleichende Versuche mit folgendem Resultate angestellt:

	Heulandit:	Epistilbit:
100°	3,91 Proc. H_2O	2,02 Proc. H_2O
110 bis 115°	4,32 " "	2,38 " "
120 bis 130°	4,91 " "	2,73 " "
150 bis 160°	5,97 " "	3,60 " "
175°	6,99 " "	4,38 " "
200 bis 215°	8,44 " "	5,51 " "
220 bis 230°	9,17 " "	6,46 " "
250°	9,89 " "	10,86 " "
270 bis 280°	11,92 " "	11,52 " "
280 bis 290°	12,99 " "	11,86 " "

(1) Jahrb. Min. 1882, 2, 269.

	Heulandit :	Epistilbit :
290 bis 310° . . .	13,53 Proc. H_2O	12,18 Proc. H_2O
310 bis 350° . . .	13,86 „ „	12,47 „ „
Glühverlust . . .	18,04 „ „	15,46 „ „
Hiermit Constitutionswasser	4,18 „ „	2,99 „ „

Controlversuche ergaben :

für englischen Epistilbit : bei 100 bis 105° = 1,76; bei 150 bis 160 = 3,58; bei 200° = 4,48; bei 260 bis 280° = 10,22; bei 300 bis 350° = 12,13; Glühverlust = 15,52, daher 3,39 Proc. Constitutionswasser;

für isländischen Epistilbit : bei 100 bis 115° = 2,38; bei 200° = 5,92 bei 250° = 8,34; bei 350° = 12,85; Glühverlust = 15,35, daher 2,50 Proc Constitutionswasser;

für Heulandit : bei 100 bis 110° = 3,33; bei 150 bis 160° = 5,97; bei 200° = 8,05; bei 250° = 8,89; bei 300° = 12,66; bei 340 bis 350° = 13,45; Glühverlust = 16,82, daher 3,37 Proc. Constitutionswasser.

Ueber die Wasseraufnahme des vorher bei 350° entwässerten Materials wurden folgende Experimente angestellt:

Epistilbit nahm in feuchter Luft 0,94, mit Wasser durchtränkt 2,51 Proc. H_2O auf;

Heulandit in feuchter Luft 1,53, mit Wasser durchtränkt 3,42 Proc. H_2O.

Als Formeln werden aufgestellt:

für Epistilbit $H_2CaAl_2Si_6O_{16} + 4 H_2O$ (1);
für Heulandit $H_2CaAl_2Si_6O_{17} + 5 H_2O$.

A. Ben-Saude (2) behandelt die optischen Anomalien des *Analcims* (3) und constatirt eine Abhängigkeit desselben von der Verschiedenheit der Krystallbegrenzung. Auch von Ihm wird die Mallard'sche Hypothese verworfen, der Analcim dem tesseralen Systeme zugezählt und alle Anomalien auf Spannung zurückgeführt. Zur experimentellen Prüfung der Abhängigkeit von der Krystallbegrenzung wurden Gelatinekörper dargestellt, die nach mehrtägigem Eintrocknen gleiche Erscheinungen zeigten. — A. de Schulten (4) beschreibt eine neue (5)

(1) Oder $4^1/_2$ H_2O, siehe oben. — (2) Jahrb. Min. 1882, 1, 41; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 104. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1397. — (4) Bull. soc chim. [2] 37, 448 und 449; Compt. rend. 94, 96 und 992; im Ausz. Jahrb Min. 1883, Referate 1, 197. — (5) Vgl. JB. f. 1880, 1169.

Methode der Darstellung künstlichen *Analcims*. Er erhitzte in einer kupfernen Röhre 18 Stunden lang Lösungen von Natriumsilicat und Natriumaluminat in den der Formel des Analcims entsprechenden Mengen bis 180° unter Zugabe von Kalkmilch, die die Krystallisation unterstützte. Er erhielt $\infty O \infty$, $\infty O \infty$. O 2 und 2 O 2, letztere meist aus concentrirten Lösungen. Ohne Kalkmilch resultirten kugelförmige Aggregate. Ferner ersetzte Er eine concentrirte Lösung von Kaliumsilicat mit Kalkmilch bis ein schwacher Niederschlag entstand, und erhitzte dann das Gemisch im geschlossenen Glasrohr unter mehrfachem Schütteln mehrere Tage lang auf 180 bis 200°. Es resultirten vorwiegend prismatische Nadeln, der Formel $\overset{II}{R}Si_3O_7 + 2 H_2O$, worin $\overset{II}{R} = {}^{10}/_{13} Ca + {}^{2}/_{13} Na_2 + {}^{1}/_{13} K_2$ ist, entsprechend. Am nächsten verwandt ist der *Okenit* ($CaSi_2O_5 + 2 H_2O$). Untergeordnet bilden sich hexagonale Blättchen, die als *Levyn* gedeutet werden.

1. Künstlicher *Analcim*. — 2. Natürlicher *Analcim*. — 3. Künstliches *Calciumsilicat*. — 4. Werthe der Formel $\overset{II}{R}Si_3O_7 + 2 H_2O$ mit Ca : Na_2 : K_2 = 10 : 2 : 1. — 5. *Okenit*.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	55,4	22,1	—	14,3 [1]	—	8,2	100
2.	54,4	23,3	—	14,1	—	8,2	100
3.	64,2	0,7	14,7	3,3	2,2	14,5	99,6
4.	65,3	—	15,6	3,5	2,6	13,0	100
5.	56,60	—	26,42	—	—	16,98	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

B. K. Emerson (1) untersuchte die optischen Eigenschaften gewisser *Prehnit*krystalle aus dem Diabas (2) von Deerfield am Connecticut. Die betreffenden Krystalle stellen spindelförmige Zwillingsverwachsungen dar, aus zwei kegelähnlichen Hälften zusammengesetzt. — Br. Schubert (3) analysirte den *Prehnit* von Jordansmühl, Schlesien. Seiner Analyse (Nr. 1) sind unter

(1) Sill. Am. J. [3] **24**, 270. — (2) Vgl. diesen JB. unter Paragenesis. · (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 639.

Nr. 2 und 3 ältere von Epstein und M. Bock als i
noch nicht berücksichtigt, beigefügt :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	S[illegible]
1.	44,12	26,00	0,61	—	25,26	Spur	4,91	1[illegible]
2.	43,56	24,98		—	27,10	—	4,35	[illegible]
3.	43,24	25,22		0,71	27,11	Spur	4,29	1[illegible]

F. Klockmann (1) beschreibt *Orthoklas*krystalle au
Granit des Riesengebirges. Einfache Krystalle sind
zahlreich die Zwillingsverwachsungen, von denen folgen
schrieben werden : nach der Fläche 0 P Zwillingsebene c
0 P, 2 P ∞ (neues Gesetz), nach der Fläche ∞ P Zwilling
2 P ∞, P, ∞ P, ∞ P 3 (neues Gesetz). Hinzukommen eine
von Verwachsungen, bei denen die Messungen auf äußerst
plicirte Symbole der Zwillingsebenen führen, die also ric
als Abweichungen aufgefaßt werden, aber doch, weil an ı
ren Exemplaren auftretend, eine gewisse Gesetzmäßigkeit ı
Auch die Neigungen identischer Flächen unterliegen einer s
Variabilität. — E. Claassen (2) analysirte einen *Ort*
auf Eisenglanz aufgewachsen, von Jshpeming, Marquette C
Michigan :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O
63,712	17,546	1,644	0,172	0,714	13,807	0,233	0,612 [1]	0,606

[1]) Eine zweite Probe ergab 0,685 Proc.

Nach F. J. Wiik's (3) Untersuchungen ist der *I*
von Pargas *Mikroklin* mit einer Neigung von 90°22′ zw
0P und ∞P∞ (Nr. 1). Ein anderer Feldspath des
Fundorts (Nr. 2 und 3), sowie der früher als Oligokl
stimmte von Tilasinwuori, Finnland (Nr. 4), sind *Andesin*

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	X [1])	Summe	Spec.
1.	66,18 [2])	19,52	0,36	0,91	13,03	—	100	2
2.	60,72 [2])	26,64	5,93	6,05	0,05	0,61	100	2
3.	58,45	26,24	6,52	8,18 [2])		0,61	100	
4.	58,39	26,68	5,63	7,69 [2])		1,61	100	2,65 b

[1]) Glühverlust. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Zeitschr. Kryst. **6**, 493; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Refe
373. — (2) Sill. Am. J. [3] **23**, 67; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**,
(3) Zeitschr. Kryst. **7**, 76.

F. Klockmann's (1) Arbeit über die Granite des Riesengebirges (2) sind einige Notizen über die in diesen Gesteinen enthaltenen Feldspathe zu entnehmen. Am *Mikroklin* gelang es, die Flächen $3\,{}'\bar{P}'\infty$, $2\,{,}P$ und $^4/_3\,{,}P$ zu messen. Als Achsenverhältnifs ergab sich:

$$a : b : c = 0{,}6495 : 1 : 0{,}5546;$$
$$ac = 64^0 10'; \; ab = 90^0 5'; \; bc = 89^0 53'.$$

Fast alle Krystalle sind Zwillinge, meist nach dem Bavenoer, neben auch nach dem Carlsbader und Manebacher Gesetz. — An dem mit Mikroklin gesetzmäfsig verwachsenen *Albit* wurden 4 neue Flächen bestimmt und als Achsenverhältnifs

$$a : b : c = 0{,}6330 : 1 : 0{,}5558;$$
$$ac = 63^0 29' 32''; \; ab = 88^0 8' 40''; \; bc = 85^0 55' 31''$$

berechnet. Hinsichtlich der Verwachsungsart zwischen Mikroklin und Albit mufs auf die Arbeit und namentlich die dieselbe begleitenden Abbildungen verwiesen werden. — Für die *perthitartigen Orthoklase* wird als wahrscheinlich angenommen, dafs Kalium- und Natriumfeldspath zuerst in isomorpher Mischung in Orthoklasform vorhanden war und die Albitsubstanz sich erst später triklin entwickelte, so dafs also eine paramorphose Erscheinung vorliegen würde. — Nach J. W. Mallet (3) erhielt R. N. Musgrave bei der Analyse eines sehr reinen *Albits* von Amelia Courthouse, Virginia, folgende der Formel nahe entsprechende Werthe:

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Summe	Sp. Gew.
68,44	19,35	11,67	0,43	99,89	2,605.

F. Obermayer (4) berechnet aus Seinen Messungen an einem *Hyalophan*krystall aus dem Binnenthale ein monoklines Achsensystem mit

$$a : b : c = 0{,}658395 : 1 : 0{,}551211; \; ac = 115^0 34' 45'',$$

aus solchen an *Labrador* von Kiew das Verhältnifs

$$a : b = 0{,}637675 : 1.$$

(1) Zeitschr. geol. Ges. 34, 373; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referate 1, 375. — (2) Vgl. diesen JB. unter Geologie (Gänge). — (3) Chem. News 48, 204. — (4) Zeitschr. Kryst. 7, 64.

Auf c konnten sich die Rechnungen nicht erstrecken, da sich die Messungen nur auf die prismatische Zone beschränkten, für welche übrigens die zuerst von A. Schrauf (1) angegebene Spaltbarkeit nach $\pm \infty \breve{P} 5$ bestätigt wird.

E. T. Sweet (2) publicirt Analysen von *Thonen*, von denen sich Nr. 1, von Madison, Wisconsin, roth, der andere, Nr. 2, aus Milwaukee hellgelb brennt. Die aus letzterem hergestellten Ziegel sind unter Nr. 3 analysirt:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	$CaCO_3$	$MgCO_3$	H_2O[1]
1.	75,80	11,07	3,58	0,31	0,39	1,74	1,40	2,45	0,17	2,16
2.	38,22	9,75	3,84	1,16	3,24	2,16	0,65	23,20	15,83	1,85
3.	52,78	13,21	4,92	0,26	17,71	1,54	0,92	—	7,41[2])	—

[1]) Gebunden. — [2]) MgO.

Ferner an H_2O (hygroskopisch) : 1. = 1,54; 2. = 0,95; 3. = 0,19.

Summen : 1. = 99,56; 2. = 99,85; 3. = 99,94.

R. Scharizer (3) definirt auf Grund Seiner Analysen des Cimolits (4) die beiden Species *Anauxit* (5) und *Cimolit* wie folgt: Anauxit ist doppelbrechend, monotom und entspricht lufttrocken der Formel $Al_4Si_9O_{24} . 6 H_2O$, wovon er bei 100° $2 H_2O$ verliert; Cimolit ist amorph und hat lufttrocken die Zusammensetzung $Al_2Si_3O_9 . 3 H_2O$, bei 100° blofs $2 H_2O$; Cimolit ist jünger als Anauxit und vermuthlich ein Zersetzungsproduct desselben.

A. Frenzel (6) lieferte eine wegen Materialmangels unvollständige Analyse eines strohgelben, feinkörnigen Silicats. Es wurde bei Alexandria gefunden gleichzeitig mit anderen Mineralien (7), welche wohl als zur Verarbeitung importirtes Material gedeutet werden dürfen. Den unbestimmten Rest bilden wenigstens zum Theil Alkalien:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
63,01	0,65	5,44	2,35	7,06	8,06	86,51	2,38.

(1) Vgl. JB. f. 1869, 1218. — (2) Sill. Am. J. [3] 24, 154. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. 32, 493. — (4) Vgl. diesen JB. unter Pseudomorphosen. — (5) Vgl. JB. f. 1854, 886. — (6) Min. petr. Mitth. [2] 5, 186. — (7) Vgl. diesen JB. S. 1553.

F. Gonnard, A. Damour und E. Bertrand (1) beschreiben unter dem Namen *Dumortierit* ein blaues, stark dichroïtisches Mineral, das in Aggregaten in den Pegmatitgängen des Gneises zwischen Oullins und Chaponost, Departement Rhône, vorkommt und nach optischen Untersuchungen rhombisch mit einem Prismenwinkel von nahezu 120° krystallisirt. Die mit 0,5 g der Substanz ausgeführte Analyse ergab die Werthe Nr. 1, denen unter Nr. 2 diejenigen der Formel $Al_8Si_3O_{18}$ beigefügt sind :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	X [1])	Summe	Sp. Gew.
1 (gef.).	29,85	66,02	1,01	0,45	2,25	99,58	3,36
2 (ber.).	30,40	69,60	—	—	—	100	—

1) Glühverlust.

Titan, auf dessen Anwesenheit die Farbe hinzuweisen schien, war nicht mit Sicherheit nachweisbar.

Nach A. Damour (2) ist ein von E. Bertrand in Hohlräumen des Pegmatits von Petit-Port bei Nantes aufgefundenes gelbliches Mineral, ein Calciumaluminiumferrosilicat. Die tafelförmigen, stark doppelbrechenden Krystalle bilden die rhombische Combination $0P \cdot \infty P \cdot \infty \breve{P} \infty$.

A. E. Foote (3) beschreibt bis zu 40 kg schwere *Sphen*krystalle von Apatitgängen bei Eganville, Renfrew County, Canada. Begleitet wird das Mineral von bis zu 25 kg schweren Skapolithkrystallen und Pyroxenen von 6 bis 15 kg.

A. Cathrein (4) identificirt Gümbel's *Leukoxen* und Lasaulx' (5) *Titanomorphit* mit *Titanit*, fufsend auf der mikroskopischen Untersuchung und den unten gegebenen Analysen. Er weist ferner darauf hin, dafs in den Leukoxenumrandungen auch freie Titansäure als Rutil vorhanden ist, auf welches Mineral auch die rothbraunen Umrandungen des Titaneisens zurückzuführen sind. Hinsichtlich der genetischen Ver-

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 5, 598; 6, 288. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 293. — (3) Philad. Acad. Proc. 1882, 49. — (4) Zeitschr. Kryst. 6, 244; im Ausz. Jahrb. Min. 1883, Referate 1, 190. — (5) Vgl. JB. f. 1879, 1238.

hältnisse zwischen diesen Umrandungen und dem Titaneisen erklärt Er sich für Umwandlung, nicht, wie Gümbel annahm Umwachsung.

1. bis 4. *Titaneisen* vom Alpbachthale bei Brixlegg, Tirol : 1. mit Leukoxen gemengt; spec. Gewicht = 4,431; 2. noch stärker verunreinigt 3. nach Bestimmung des Eisenoxyduls und nach Abzug der Gebirgsart, des Rutils und Leukoxens; 4. Werthe der Formel 5 $FeTiO_3$ + 2 Fe_2O_3. — 5. *Leukoxen;* die aus Analyse Nr. 2. berechenbaren Werthe sind auf 100 reducirt. — 6. bis 10. Proben von *Titanomorphit*, nach verschiedenen Methoden von A. Knop und A. Cathrein analysirt. — 11. Werthe der Titanitformel.

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	X [1])	Summe
1 (gef.).	4,75	48,86	44,82	—	3,42	0,25	101,80
2 (gef.).	18,14	48,05	14,43	—	13,97	8,16	102,75
3 (corr.).	—	35,66	30,21	33,16	—	—	99,03
4 (ber.).	—	37,04	29,63	33,33	—	—	100
5 (corr.).	33,26	41,12	—	—	25,62	—	100
6 (gef.).	29,21	42,57	—	—	28,32	—	100
7 (gef.).	27,80	39,95	—	—	31,75	—	100
8 (gef.).	27,34	46,18	—	—	26,48	—	100
9 (gef.).	32,97	41,62	—	—	25,41	—	100
10 (gef.).	31,28	40,42	—	—	28,08	—	99,78
11 (ber.).	30,61	40,82	—	—	28,57	—	100.

[1]) Gebirgsart.

A. v. Lasaulx (1) bestätigt nach wiederholter Untersuchung Seines *Titanomorphits* Cathrein's (oben) Resultate.

Titanate; Niobate; Tantalate; Antimoniate.

A. Ben Saude (2) hält für *Perowskit* im Gegensatze zu Baumhauer (3) das tesserale System (mit parallelflächigen Hemiëdrie) aufrecht und führt die optischen Anomalien auf Spannungserscheinungen zurück. G. Tschermak (4) bestreite

(1) Zeitschr. Kryst, 7, 73. — (2) Preisschrift, Göttingen 1882. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 1477. — (4) Min. petr. Mitth. [2] 5, 194.

[ih]r Seinem Referat die Zulässigkeit einer solchen Annahme und [zeich]net die Formen seinen mimetischen, und zwar in diesem [Fa]lle aus monoklinen Subindividuen aufgebauten zu. — A. [S]telzner (1) publicirt die von J. Meyer ausgeführte Ana[ly]se des *Perowskits* aus dem Melilithbasalte (2) des Hochbohls [be]i Owen, Württemberg. Das Material wurde dadurch ge[wo]nnen, dafs man Basaltpulver mit Salzsäure zersetzte und den [Rü]ckstand (der nach mikroskopischer Prüfung aus Perowskit [m]it etwas Augit, Glimmer und Chromeisen bestand) mit concen[t]rirter Schwefelsäure behandelte. Die in Lösung gehenden [3]4,55 Proc. des Rückstandes mufsten wesentlich Perowskit sein, [we]nn auch der hohe Eisengehalt, den die unten gegebene [An]alyse zeigt, auf theilweise Zersetzung der übrigen Körper [sch]liefsen läfst.

	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	Summe
1 (gef.).	13,21	9,45	—	11,89	34,55
2 (corr.).	39,81	—	25,30	35,39	100.

Nach W. E. Hidden (3) ist das als Aeschynit bestimmte [M]ineral von Ray's Glimmergrube, Yancey County, Nordcaro[lin]a, vielmehr *Columbit*. Die aus besonders guten Krystallen [zusa]mmengesetzten Gruppen wiegen bis 0,5 kg. — F. P. Dunnington (4) liefert eine Analyse des *Columbits*, der den [vo]n Ihm untersuchten Mikrolith (5) begleitet :

Ta_2O_5 Nb_2O_5 SnO_2	Y_2O_3 (?)	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe	Sp. Gew.
84,81	0,82	5,07	8,05	0,20	1,27	100,22	6,48.

G. Ch. Hoffmann (6) fand *Samarskit* bei Brassard, [B]erthier County, Canada. Die Analyse der in nicht krystalli[si]rten Fragmenten vorkommenden Substanz ergab :

Nb_2O_5[1])	SnO_2	Y_2O_3[2])	Ce_2O_3[2])	UO_3	MnO	FeO	CaO	MgO	Na_2O
[5]1,41	0,10	14,34	4,78	10,75	0,51	4,83	5,38	0,11	0,23.

[1]) Vielleicht etwas Ta_2O_5. — [2]) Vielleicht noch andere Erden dieser Gruppe.

Aufserdem K_2O = 0,39; H_2O = 2,21; Spuren von WO_3 und Fl, Summe = 99,04; spec. Gewicht = 4,9478.

(1) Jahrb. Min. Beilageband 2, 390. — (2) Vgl. diesen JB. unter Geologie. — (3) Sill. Am. J. [3] 24, 372. — (4) Im Ausz. Sill. Am. J. [3] 24, 153. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 1407. — (6) Sill. Am. J. [3] 24, 475.

W. E. Hidden (1) publicirt zwei von J. W. Mallet au führte Analysen, deren eine (Nr. 1) sich auf ein, nach den sultaten der unter Nr. 2 beigefügten J. L. Smith'schen A lyse (2) als Euxenit bestimmtes Mineral von Wisem Glimmergrube, Mitchell County, Nordcarolina, bezieht, Mallet und Hidden vielmehr als einen zersetzten *Sama* betrachten, da Titan nicht nachweisbar war. Das andere Mi (Analyse Nr. 3 von Mallet, Nr. 4 von Smith) ist *Fergu* von Brindletown, Burke County, Nordcarolina, in Krysta welche eine sehr spitze Pyramide, Basis und hemiëdrische Flä erkennen lassen. Der Spalte Y_2O_3 fügt Mallet die Notiz dafs sich vermuthlich mehrere Elemente darunter verber dafs aber der Versuch, sie trennen zu wollen, bei dem jetz Standpunkt des Wissens nutzlos sein würde. Shepa *Rutherfordit*, nach einer mit sehr wenig Material ausgefüh Analyse bestimmt, hält Hidden für identisch mit Ferguso

	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SnO_2[1]	Y_2O_3	Di_2O_3[2]	Ce_2O_3	UO_2	FeO	CaO
1.	47,09	—	0,40	13,46	4,00	1,40	15,15	7,09	1,53
2.	54,12	—	0,21	24,10[3]	—	n. best.	9,53	0,31	5,53
3.	43,78	4,08	0,76	37,21	3,49	0,66	5,81	1,81	0,65
4.	48,12	—	—	40,20	—	—	5,81	2,75	—

[1]) Und WO_3. — [2]) Und La_2O_3. — [3]) Hinschliefslich Ce_2O_3.

Summe : 1. = 99,67; 2. = 99,58 (einschliefslich 0,08 Proc. M 3. = 99,87; 4. = 98,38.

A. Raimondi (3) beschreibt Antimoniate aus Peru, di theils als neu betrachtet und *Corongit* nennt, theils mit *Partzit* aus Californien vereinigt. Befriedigende Formeln g keines dieser Mineralien.

1. *Corongit* von mehreren Gruben des Districts Corongo, Provinz Pal — 2. Dieselbe Analyse nach Abzug der beigemengten Schwefelmetall 3. *Partzit* von der Grube San Lorenzo, District Macate, Provinz Huayl 4. *Partzit* aus dem Pumahuangebirge, Provinz Cajatombo, Peru. — 5. *P* aus Californien.

(1) Sill. Am. J. [3] **24**, 372; Chem. News **46**, 205. — (2) Vgl. 1877, 1342. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **6**, 629.

	Sb_2O_5	Ag_2O	Cu_2O	PbO	FeO	H_2O	X [1])	Summe	Sp. Gew.
1.	53,64	7,11	—	19,53	0,47	10,20	8,12	99,07	5,05
2.	58,97	7,82	—	21,48	0,52	11,21	—	100	—
3.	47,82	12,00	7,11	10,51	5,50	12,00	3,83	98,77	4,4
4.	28,92	4,68	15,65	29,39	—	23,20	3,35	100,19	
5.	47,65	6,12	32,11	2,01	2,33	8,29	—	98,51	—

1) Beimengungen: in Nr. 1 und 3 Schwefelmetalle; in Nr. 4 Kieselsäure.

Organoïde.

C. Grand' Eury (1) publicirt eine ausführliche Studie über die *Bildung der Steinkohlen*, welche nach Ihm Absätze des Blätter- und Rindenmaterials sind, doch nicht an Ort und Stelle, wo es gewachsen ist, sondern fern von den Wäldern in tieferen Wasserbecken abgelagert. Wo die Stigmarien offenbar nicht transportirt sind, hängen sie mit der sie umgebenden Kohle genetisch nicht zusammen, sondern diese ist ein weiter her transportirtes Material, in einem durch mächtigere Wasserbedeckung zu Grunde gegangenen Stigmarienwald hängen geblieben. Eine Parallele zwischen Kohlenbildung und Vertorfung ist hiernach unzulässig. — A. Petzholdt (2) beschreibt *Verkohlungen*, die sich an Rammpfählen vollzogen, welche bei dem Bau einer Rheinbrücke bei Breisach den Flußkies durchsanken und auf dem felsigen Untergrunde gestaucht wurden. Es hatte sich eine der Braunkohle ähnliche (spec. Gewicht = 1,33, Kalilauge bräunend) und eine dem Anthracit verwandte (spec. Gewicht = 1,71, Kalilauge nicht färbend) Masse gebildet. P. F. Reinsch's (3) Untersuchungen, der die Steinkohlungen als aus einer besondern Klasse tiefstehender Wasserpflanzen, von Ihm Protophytae genannt, entstanden annimmt, werden bei dieser Gelegenheit kriti-

(1) Ann. min. [8] 1, 99 und 185. — (2) Beitrag zur Kenntniſs der Steinkohlenbildung; Leipzig 1882. — (3) Neue Untersuchungen über die Mikrostructur der Steinkohlen; Leipzig 1881.

sirt und eine Mehrzahl der Reinsch'schen Formen für bituminöse Zersetzungsproducte erklärt. — Nach O. Helm's (1) Untersuchungen ist der Gehalt an *Schwefel* in den *Steinkohlen* nur theilweise auf beigemengtes Schwefeleisen zurückzuführen. Zwei englische Steinkohlen ergaben Ihm an Asche 3,70 und 1,28 Proc., darunter 0,155 und 0,068 Eisenoxyd, sowie 0,105 und 0,033 Schwefelsäure, während der volle Schwefelgehalt 0,538 und 0,885 Proc. betrug. Hieraus läfst sich berechnen, dafs 0,372 und 0,818 Proc. organisch gebundener Schwefel neben 0,232 und 0,102 Proc. Doppelschwefeleisen vorhanden war. — H. v. Foullon (2) analysirte Durchschnittsproben der *Kohlen* von Kleinschwadowitz, Böhmen.

1. Sedlowitzer Revier. — 2. Idastollner Revier. — 3. Bodaschiner Revier.

	C	H	O [1] N [1]	H_2O	S	X [2]	Summe
1.	80,50	3,55	11,59	0,16	0,37	3,83	100
2.	75,00	3,99	12,42	0,23	1,12	7,24	100
3.	73,07 [3]	4,24	11,81	0,30	1,10	9,54	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Asche. — [3]) Soll vermuthlich 73,01 heifsen, da die Summirung 100,06 ergiebt. (F. N.)

P. Guyot (3) fand in *Steinkohlen* vom Ufer des Muaraze, eines Nebenflusses des Zambese, Ostafrika:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Flüchtige Stoffe . .	19,13	20,37	18,79	19,90	20,62	22,99
Coaks	55,04	54,81	51,40	50,34	54,60	55,00
Asche	25,03	24,82	29,81	29,76	24,78	22,01
Spec. Gewicht . . .	1,286	1,290	1,292	1,295	1,287	1,270
Mächtigkeit des Flötzes	1 m	0,85 m	0,40 m	0,35 m	0,60 m	?

A. Soubeiran (4) untersuchte *Kohlen*proben aus dem Becken von Newcastle.

1. Kohle zum Hausbrand von Hanswell. — 2. Kohle für Dampfmaschinen von Cowpen. — 3. Kohle zur Coaksbereitung. — 4. Kohle aus der Mitte des Flötzes von Hanswell. — 5. Dieselbe im Contact mit Basalt. — 6. Dieselbe in einer Entfernung von 60 m vom Basaltgange. — 7. bis 9. Die Analysen Nr. 4 bis 6 aschenfrei berechnet.

(1) Arch. Pharm. [3] 20, 37. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1882, 22. — (3) Compt. rend. 95, 355. — (4) Ann. min. [8] 1, 429 und 438.

	C	H	N	O	S	Asche	Spec. Gew.
1.	83,47	6,68	1,42	8,17	0,60	0,20	1,28
2.	82,20	5,10	1,69	7,97	0,71	2,30	1,26
3.	85,58	5,31	1,26	4,39	1,32	2,10	1,26
4.	84,284	5,522	2,075	6,223	1,181	0,725	—
5.	80,255	2,045	1,170	0,923	1,646	13,601	—
6.	89,916	3,441	2,129	1,228	1,267	2,019	—
7.	84,890	5,561	2,089	6,267	1,189	—	—
8.	92,888	2,783	1,354	1,068	1,905	—	—
9.	91,768	3,511	2,172	1,253	1,293	—	—

Fuchs und E. Saladin (1) liefern einen ausführlichen Bericht über die *Kohlen*lager und die Erzlagerstätten in Anam und Tong-King. Wir haben demselben die folgenden Kohlenanalysen zu entnehmen:

1. bis 6. Tong-King : 1. und 2. Grube Ke-Bao, zwei verschiedene Flötze; 3. Grube Ha-Tou; 4. Grube Marguerite; 5. Grube Henriette; 6. Grube Jauréguibberry. — 7. Anam : Grube von Nong-Son.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Fester Kohlenstoff	61,8	59,2	51,2	81,4	79,0	67,4	74,6
Kohlenwasserstoffe	25,4	26,0	37,0	14,8	11,2	11,6	2,8
Wasser	8,0	10,6	10,4	2,8	2,6	1,0	3,2
Asche	4,8	4,2	1,4	1,0	7,2	20,0	19,4.

L. Ricciardi (2) analysirte *Braunkohle* (Nr. 1) und das Material zweier dieselbe begleitenden bituminösen Schichten (Nr. 2 und 3) aus der Provinz Salerno.

A. Nähere Bestandthe. — B. Bauschanalysen.

A.

	H_2O [1])	Flüchtige Stoffe	Fester Kohlenstoff	Asche und CO_2
1.	1,16	55,45	10,55	32,84
2.	0,31	8,84	5,13	85,72.

[1]) Bei 115°.

B.

	CO_2	P_2O_5	SO_3	Fe_2O_3 Al_2O_3	CaO	MgO	X [1])	Y [2])	Summe	Sp. G.
1.	7,28	1,03	9,30	2,02	7,05	4,12	2,04	67,16	100	1,25
2.	24,10	1,69	2,75	1,74	26,95	17,23	1,26	14,28	100	2,35
3.	40,07	0,46	1,04	0,89	29,26	22,33	0,21	5,74	100	2,62.

[1]) In Salpetersäure unlöslich. — [2]) Bitumen und Wasser, aus der Differenz bestimmt.

Außerdem Spuren von Alkalien und Chlor.

(1) Ann. min. [8] 3, 185; Compt. rend. 95, 107. — (2) Gazz. chim. ital. 13, 51.

W. Demel (1) betrachtet den *Dopplerit* auf Grund der von Ihm und J. Schuler durchgeführten Untersuchungen des von Aussee stammenden Materials als das Calciumsalz einer oder mehrerer *Humussäuren*. Es enthält nämlich die Asche (5,1 Proc.) sehr viel Calcium, für dessen Sättigung die vorhandene Kohlensäure (eine directe Bestimmung ergab nur 0,16 Proc.), Schwefelsäure und das Chlor nicht ausreicht. Ferner erhält man aus der Lösung des Dopplerits in Kalilauge durch Zusatz von Chlorcalcium einen dem ursprünglichen Dopplerit vollkommen ähnlichen Körper.

1. und 2. Zusammensetzung des aschenfreien *Dopplerits*. — 3. Werthe der Formel $C_{12}H_{14}O_6$. — 4. und 5. Niederschlag aus der Lösung in Kalilauge durch Säuren nach Abzug von 0,73 Proc. Asche. — 6. Werthe der Formel $C_{12}H_{12}O_6$. — 7. und 8. Zusammensetzung des Calciumsalzes abzüglich 2,71 Proc. $CaCO_3$. — 9. Werthe der Formel $C_{24}H_{22}CaO_{12}$. — 10. Asche.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C	56,42	56,51	56,69	56,86	56,99	57,13	53,56	53,34	53,52
H	5,80	5,73	5,52	4,90	4,97	4,77	4,40	4,32	4,09
O	n. best.	n. best.	37,79	n. best.	n. best.	38,10	n. best.	n. best.	34,96
Ca	—	—	—	—	—	—	7,52	7,52	7,43

	CaO	MgO	K_2O Na_2O	Al_2O_3 Fe_2O_3	SO_3	Cl	X[1])	Summe
10.	72,67	2,03	0,99	12,02	4,36	1,09	6,80	99,96.

[1]) Unlöslich.

H. C. Lewis (2) nennt *Phytokollit* ein dem Dopplerit ähnliches Material aus einem Torfstich bei Scranton, Pennsylvanien. Eine von J. M. Stinson ausgeführte Analyse ergab die der Formel $C_{10}H_{12}O_{16}$ nahe entsprechenden Werthe:

a. Analyse des bei 100° getrockneten Materials. — b. Dieselbe nach Abzug der Asche.

	C	H	N	O	Asche	Summe
a.	28,989	5,172	2,456	56,988	6,400	100
b.	30,971	5,526	63,503		—	100.

O. Silvestri (3) fand in einem Hohlraume derselben Aetnalava, welche Ihm schon früher (4) *Kohlenwasserstoffe* ge

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 872; Ber. 1882, 2961. — (2) Philad. Acad. Proc. 1882, 52 und 68; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 524; Sill. Am. J. [3] 23, 154. — (3) Gazz. chim. ital. 12, 9. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1350.

...latte, gelblichweifse Blättchen, die bei 56° schmolzen ...bei 300° flüchtig waren und deren Zusammensetzung im ...tel aus drei Analysen 84,003 Proc. C und 15,846 Proc. H ...mme = 99,849) betrug.

... Cumenge (1) giebt Notizen über das Vorkommen des ...phalts der Antilleninsel Trinidad. Der sogenannte Asphalt...e ist eine vollkommen erhärtete Masse von etwa 40 ha Ober...che und einer durchschnittlichen Tiefe von 6 m, deren Vor...th bei einem jährlichen Bedarf von 15000 Tonnen auf 3 ...illionen Tonnen geschätzt wird. Nur an zwei oder drei Stellen ...t der Asphalt noch weich und das sogenannte Nachwachsen ...gestochener Stellen ist nicht auf Neubildung, sondern auf ...e Ausfüllung durch die plastische Masse von der Seite her ...rückzuführen. Aufser in diesem sogenannten See findet sich Asphalt auf dem benachbarten Plateau und als Glanzpech ...rtiären Schichten eingelagert bei Montserrat. Die an Ort und Stelle vorgenommene Reinigung des Asphalts beschränkt sich auf eine kurze Schmelzung, um einen Theil des Wassers zu entfernen. Cumenge liefert folgende Partialanalysen der Asphaltsorten der Insel:

1. Fester Kohlenstoff; 2. flüchtige Stoffe; 3. Asche.

	1.	2.	3.
Roher Asphalt vom See	3	50	47
Roher Asphalt vom Plateau . . .	18	28	34 [1])
Flüssiger Asphalt von der Mitte des Sees	5	62	33
Gereinigter Asphalt vom See . . .	5	58	37
Glanzpech von Montserrat . . .	7	83,6	9,4.

[1]) Soll vermuthlich 54 heifsen. F. N.

Mangelhaft bekannte Mineralspecies.

A. Raimondi (2) führt aus Peru mehrere Mineralien auf, deren specifische Selbstständigkeit vorläufig bezweifelt werden

(1) Ann. min. [8] 3, 137. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 631.

mufs; so den *Dürfeldtit* von der Grube Irismachay, Provinz Cajatambo, den *Arequipit* von der Grube Victoria bei Tiabaya, Provinz Arequipa (nach einer qualitativen Analyse Bleioxyd, Antimonsäure, Wasser und Kieselsäure enthaltend), den *Plumbostannit* aus dem District Moho, Provinz Huancané, endlich Domeyko's *Huascolith* aus Huancamina bei Ovas, Provinz Dos de Mayo.

1. *Dürfeldtit.* — 2. Derselbe nach Abzug der Gangmasse. — 3. *Plumbostannit.* — 4. Derselbe nach Abzug der Gangmasse. — 5. *Huascolith.* — 6. Derselbe nach Abzug der Gangmasse.

	S	Sb	Sn	Zn	Pb	Ag	Cu	Fe	Mn	X[1])
1 (gef.).	16,62	21,00	—	—	17,76	5,05	1,28	1,54	5,55	31,31
2 (corr.).	24,15	30,52	—	—	25,81	7,34	1,86	2,24	8,08	—
3 (gef.).	15,11	10,20	9,80	0,45	18,42	—	—	6,12	—	38,80
4 (corr.).	25,14	16,98	16,30	0,74	30,66	—	—	10,18	—	—
5 (gef.).	23,80	—	—	38,05	22,88	—	—	0,75	—	14,50
6 (corr.).	27,76	—	—	44,50	26,86	—	—	0,88	—	—

[1]) Quarz.

Summen : 1. = 100,11; 3. = 98,90; 5. = 99,98.

Nach H. C. Lewis (1) ist ein derb oder in kleinen tesseralen Oktaëdern krystallisirtes *Antimonerz* von Senora, Mexico, mit keiner bisher bekannten Species vereinbar. Es enthält Antimonoxyd, wenig Kalk, Eisen und Wasser (3,1 Proc.), sowie Spuren von Arsen, Kobalt und Blei. Eine vollständige Analyse steht noch aus.

A. Des Cloizeaux, A. Damour, C. Friedel und E. Sarasin (2) vervollständigten die Notizen über den natürlichen und künstlichen *Chalkomenit* (3). Hiernach ist der natürliche monoklin mit den Achsenelementen

a : b : c = 0,7222 : 1 : 0,2460; ac = 80°9′

und den Formen ∞P, ∞P∞, 0P, — P∞, 6P3, 12P[illegible] 8P∞, 4P2. Der künstliche wird beim Fällen einer neutralen Lösung von Kaliumselenit durch Kupfersulfat als amorpher u[illegible]

(1) Philad. Acad. Proc. 1882, 38. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. [illegible] 300. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1411.

…er Niederschlag erhalten, der allmählich krystallinisch und …s wird. Durch eine in der Abhandlung nicht deutlich be…riebene Abänderung der Darstellung erhält man eine rhom…che Modification. Für alle drei Körper wird die Formel …$SeO_3 . 2 H_2O$ angenommen.

1. Natürlicher *Chalkomenit*. — 2. Künstlicher, monokliner *Chalkomenit*.

	SeO_2	CuO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	48,12	35,40	15,30	98,82	3,76 [1])
2.	49,60	35,06	16,39	101,05	—

[1]) Wegen beigemengter metallischer Substanz etwas zu hoch.

E. Bertrand (1) hält den *Thaumasit* (2) für ein Gemenge …n Gyps, Wollastonit und Kalkspath. A. E. Nordenskiöld (3) …richt sich für Berechtigung der Species aus, einmal weil eine …ihe von Analysen die Formel $CaCO_3$, $CaSiO_3$, $CaSO_4$ …$14 H_2O$ ergeben haben, sodann weil das specifische Gewicht (1,877) niedriger ist, als diejenigen der drei in der Mengung …rausgesetzten Körper, als deren Mittelwerth es sich darstellen …müſste.

M. W. Iles (4) beschreibt ein rothes und gelbes, Vana…dium-haltendes Mineral von Leadville, Colorado. Er hält es …für *Dechenit* (?).

SiO_2	V_2O_5	CO_2	Fe_2O_3	PbO	ZnO	H_2O	Summe
36,86	9,14	0,48	2,59	38,51	9,07	2,41	99,06.

M. Weibull (5) analysirte ein schwefelgelbes Mineral, vielleicht ein Zersetzungsproduct von *Arfvedsonit*, von Starbo, Skandinavien:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
…,59	9,09	32,54	0,55	Spur	2,09	7,05	99,91	2,19.

G. Lindström (6) nennt *Melanotekit* ein schwarzgraues bis schwarzes doppelt brechendes Mineral von Longbån, das

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 295. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1484. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 511. — (4) Sill. Am. J. [3] 23, 381. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 514. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 515.

mit Blei, Magneteisen und gelbem Granat vorkommt und möglicher Weise mit Kentrolith (1) verwandt ist.

1. und 2. Analysen. — 3. Analyse Nr. 1 nach Abzug von 2,56 Proc. Granat.

	SiO_2	Fe_2O_3	PbO	CuO	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1 (gef.).	19,43 [1])	22,58	53,85	0,20	0,78	0,67	0,02	0,57	0,28	0,53
2 (gef.).	17,22	22,81	58,42	nicht	best.	0,57	n. best.	0,33	0,18	0,33
3 (corr.).	17,32	23,18	55,26	0,20	0,75	0,69	0,02	0,59	0,24	0,54.

1) Sammt Granatbeimengung.

Aufserdem an BaO (?) : 1. = 0,10; 2. = 0,11; an Cl : 1. = 0,14; 2. = 0,14; an P_2O_5 : 1. = 0,07; 2. = 0,07; an Glühverlust : 1. = 0,93; 2. = 0,93.

Summen : 1. = 100,05; 2. = 100,04. — Spec. Gew. = 5,73.

J. Macpherson (2) berichtet, L. Vidal könne als Fundorte des *Aërinits* Lasaulx' (3) Tartaren in Catalonien und Caserras in Aragon angeben, wo sich die Substanz mit Ophit vergesellschaftet vorfinde.

A. Raimondi (4) identificirt ein vom Tambodel Cortaderal zwischen Islay und Arequipa, Peru, stammendes Mineral mit dem von Shepard als *Marcylit* vom Red River, Arkansas, beschriebenen, beide wohl blofse Gemenge. Raimondi fand:

Cl	S	Cu	CuO	Fe_2O_3	H_2O	Summe
0,247	9,880	19,794	43,310	17,900	8,855	99,986.

G. De Geer (5) publicirt die von E. Nycander ausgeführte Analyse eines die Gerölle des Upsala-Ås überziehenden Minerals, das am ehesten der Formel $Mn_3O_4 . 4 H_2O$ entspricht.

Mn_3O_4	CuO	H_2O	X [1])	Summe
73,19	1,17	16,27	7,24	99,87 [2]).

1) Gesteinsart. — 2) Die Summirung ergiebt 97,87. (F. N.)

G. Woitschach (6) hält dunkelbraunrothe Krystalle aus dem Pegmatit des Schwalbenberges bei Königshain, Oberlausitz

(1) Vgl. JB. f. 1880, 1476. — (2) Jahrb. Min. 1882, 2, 98. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1339; f. 1876, 1249 und 1250. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 6, 631. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 81. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 86.

ıch den Resultaten der unten stehenden Analyse, mit denen ıch die allerdings nur approximativ durchzuführenden Messıngen stimmen, für einen stark zersetzten eisenreichen *Zirkon.*

O_2	ZrO_2	ThO_2	SnO_2	Y_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Summe
1,16	55,28	2,06	0,57	3,47	2,96	2,14	0,34	5,024	101,004 [1]).

[1]) Das Original giebt 101,094, das unten citirte Referat 101,104 als Summe an (F. N.).

Spur von Cer. — Spec. Gew. = 3,985.

F. Heddle (1) belegt mit neuen Namen eine Anzahl chottischer Mineralien, welche sämmtlich zu wenig charakteriirt sind, um als gute Species gelten zu können:

1. bis 3. *Balvraidit* vom Weiler Balvraid, Invernessshire, dunkel- (Nr. 1) ıd hell- (Nr. 2 und 3) röthlichbraune Masse in körnigem Kalke, angeblich in Magnesiumfeldspath. — 4. Wasserhaltiger *Labrador* mit Balvraidit vorommend. — 5. und 6. *Tobermorit* von Tobermory auf der Insel Mull, Heriden; angeblich ein neuer Zeolith. — 7. bis 9. *Walkerit*, ein dem Pektolith hnliches Mineral aus dem Diabas von Corstorphine Hill bei Edinburgh; . eine ältere von Walker ausgeführte Analyse; 8. Heddle's Analyse mit on Walker stammendem Materiale; 9. neu entdecktes Material, von leddle analysirt. — 10. und 11. *Tyreeit*, das Pigment des sogenannten ıneelmarmors von der Insel Tyree; aus 75 kg wurden 1,918 g ziegelrothes ulver gewonnen, wovon in Schwefelsäure 0,785 g löslich (Nr. 11) und 128 g unlöslich (Nr. 10) waren.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	46,041	20,112	2,524	0,784 [1])	8,301	13,472	2,723	1,363	4,705	100,025
2.	46,165	20,953	1,861	0,843 [1])	7,361	13,254	3,252	1,555	4,897	100,141
3.	n. best.	22,282	1,951	0,66 [1])	8,2	13,925	nicht best.		4,8	—
4.	49,33	26,698	0,25	—	0,072	11,02	5,254	2,59	4,845	100,059
5.	46,508	2,402	1,139	1,853	0,474	33,404	0,356	1,445	12,606	100,187
6.	46,62	3,895	0,664	1,080	—	33,978	0,891	0,572	12,109	99,809
7.	54,00	—	—	—	2,59	30,79	5,55	—	5,43	98,36
8.	58,215	0,093	—	0,21	6,815	26,178	nicht best.		5,228	—
9.	52,902	—	—	1,835	5,12	28,635	6,504	0,352	5,276	99,924
10.	68,461	—	3,468	0,153 [1])	19,076	2,326	—	—	6,85	100,334
11.	1,019	8,227	38,22	3,158	29,936	2,211	—	—	12,466	100,344 [2]).

[1]) MnO. — [2]) Einschliefslich 0,394 Proc. MnO, 4,713 P_2O_5 und Spuren von Uran (?).

Spec. Gewicht: 1. bis 3. = 2,905 bis 2,908; 4. = 2,708; 5. und 6. = 2,423; 7. bis 9. = 2,712.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 97.

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel; Paragenesis.

R. Scharizer (1) bezieht die Formen der unter Nr. 1 analysirten Pseudomorphose auf *Feldspath*. Sie bildet 6 zu 10 zu 13 mm grofse, schlecht erhaltene Krystalle, mit Kalkspath eine 10 bis 20 cm breite Ader im Ottendorfer Basalt (2) füllend. Die Analyse weist auf ein Gemenge von *Cimolit* (3) und *Augit* hin. Unter Nr. 2 ist die Pseudomorphose von *Cimolit nach Augit* (4) von Bilin wiederholt analysirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	MgO	CaO	H_2O	CO_2	Summe
1.	53,583	16,894	12,263	0,335	0,447	4,172	3,407	8,750	0,139	99,990
2.	56,348	26,758	5,175	—	—	0,493	0,925	10,400	—	100,099.

In Nr. 1 Spur von MnO.

F. Becke (5) benennt den wirren Filz von *Strahlstein*, der in den Kersantiten aus der Gneisformation des niederösterreichischen Waldviertels im Gemenge mit etwas Magneteisen und einem chloritähnlichen Mineral pseudomorph *nach Olivin* vorkommt, *Pilit*. — F. Sandberger (6) beschreibt Prachtexemplare der hohlen Pseudomorphosen (7) von *Braunspath* nach *Anhydrit* (?) vom Bernhardgange bei Hausach, Schwarzwald, sowie ebenfalls hohle von körnigem *Quarz nach Barytocalcit* (?) von Badenweiler. — C. Hintze (8) untersuchte Pseudomorphosen von *Antimonglanz nach Senarmontit*. Das Schwefelmetall bildet eine ziemlich dicke Umrindung, deren faserige Structur nach innen mit weifser Farbe fortsetzt. Diese Zwischenlage ist Weifsspiefsglanzerz, also eine Paramorphose nach Senarmontit, während der innerste Kern noch aus der regulären Modification besteht. — H. C. Lewis (9) bespricht Pseudomorphosen von *Serpentin nach Dolomit* von Philadelphia. Mischlingszustände zwischen

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **32**, 488 und 491. — (2) Vgl. diesen JB. unter Geologie (Basalt). — (3) Vgl. diesen JB. S. 1570. — (4) Vgl. JB. f. 1854, 836; f. 1857, 673; Rammelsberg, Mineralchemie, 2. Aufl., 644. — (5) Min. petr. Mitth. [2] **5**, 163. — (6) Jahrb. Min. 1882, **1**, 107. — (7) Vgl. JB. f. 1869, 1252 und Jahrb. Min. 1873, 59. — (8) Zeitschr. Kryst. **6**, 410. — (9) Philad. Acad. Proc. 1882, 36.

iden Substanzen existiren nicht; der Serpentin dringt in den olomit ein, setzt sich auf den Blätterdurchgängen ab, durchhwärmt ihn, doch immer so, dafs beide Mineralien durch harfe Linien von einander getrennt sind.

R. Lepsius (1) publicirt die von H. Reinhardt ausgehrte Analyse eines *Rippenstückes* von Halitherium Schinzi s dem oligocänen Meeressande von Alzey, Hessen:

O_2	CO_2	SO_3	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	H_2O [1])	Summe
133	6,813	1,217	36,333	0,138	0,441	0,253	51,460	3,200	99,988.

[1]) Und organische Substanz.

Spuren von MnO, K_2O, Na_2O, Cl, Fe. — Spec. Gew. = 2,96 bei 15°.

B. K. Emerson (2) schildert den *Diabas* von Deerfield n Connecticut und die *Paragenesis* der zahlreichen in ihm rkommenden Mineralien. Der Diabas durchsetzt Sandstein, n er bis zu 0,3 m verändert und bis zu 25 mm in einen hwarzen, dem Hornstein ähnlichen Körper verwandelt hat. ie gangförmigen Einlagerungen lassen die doppelte Reihenlge erkennen: entweder 1. radialfaserigen Stilbit, 2. Chabasit, Kalkspath, 4. Eisenkies; oder 1. Prehnit, 2. Heulandit, 3. ismatischen Stilbit, 4. Chabasit, 5. Kalkspath. Die Mineralien den Hohlräumen zeigen die folgende Altersreihe: 1. Diaban- (Hawes); 2. Albit; 3. Prehnit (3); 4. Epidot, Axinit, urmalin, Kalkspath, Flufsspath, Schwefelmetalle; 5. Datolith (4), hen, Kalkspath, Schwefelmetalle; 6. Natrolith, Stilbit, Heundit, Analcim, Kalkspath, Flufsspath, Schwefelmetalle; 7. habasit, Kalkspath, Flufsspath, Eisenkies; endlich als Zertzungsproducte, unter dem Einflusse der Atmosphärilien entanden: Saponit, Chlorophäit, Kaolin, Malachit, Brauneisen, Vad. Unter den Schwefelmetallen werden Eisenkies, Kupferies, Zinkblende und Bleiglanz angegeben. Für die unter r. 1 bis 5 verzeichneten metamorphen Bildungen nimmt

(1) Separatabdruck aus Notizblatt des Vereins für Erdkunde zu Darmstadt. — (2) Sill. Am. J. [3] 24, 195, 270 und 349. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1567. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1545.

Emerson erhöhte Temperatur (Einwirkung des Wassers auf das noch hoch temperirte Diabasmagma) an, für die übrigen gewöhnliche Temperatur. Uneingereiht ihrer Altersfolge nach, werden noch als vorkommend erwähnt Rothkupfer, Hyalit, Quarz, Rotheisen, Gyps und Botryolith. — Anderer die Paragenesis besonders berücksichtigender Arbeiten wurde an verschiedenen Stellen (1) des vorliegenden JB. Erwähnung gethan.

(1) Vgl. namentlich diesen JB. S. 1562 und unter Geologie (Serpentinisirung).

Chemische Geologie.

Allgemeines; Nomenclatur; Untersuchungsmethoden; Metamorphismus u. s. w.

E. Reyer (1) publicirt historisch-kritische Studien über *Neptunismus* und *Plutonismus* und über *Vulcanismus.* Wir citiren aus beiden Arbeiten die Schlufssätze : „Die Natur der vulcanischen Producte wird erkannt aus der Analogie mit thätigen Vulcanen. Der Beweis stützt sich auf tektonische und petrographische Merkmale. Für die plutonische Natur der Granite giebt es keinen petrographischen Beweis und die tektonischen Gründe gestatten auch nur die Behauptung, dafs der Granit unter Umständen als eruptiver Brei auftritt. Dafs der Granit ein glühender, lavaartiger Brei war, können wir nur gestützt auf Analogie und Verband zwischen Granit, Porphyr und Lava behaupten." — „Die Zusammenziehung der Erde verursacht die Spaltbildung; die Entbindung der Gase aus dem Magma verursacht aber das Empordringen und Zerstäuben der Lava."

H. Rosenbusch (2) behandelt den Unterschied zwischen der *körnigen* und *porphyrischen Structur* bei Massengesteinen

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **32**, 331 und 345. — (2) Jahrb. Min. 1882, **2**, 1.

von einem allgemeineren als dem blofs histologischen Standpun
aus. Indem Er *holokrystallinisch* diejenigen Gesteine nen
welche sämmtliches Material in Individuen enthalten und je
Beimengung amorphen Materials entbehren, weist er zunäc
für die typisch körnigen Gesteine die Gesetzmäfsigkeit nac
dafs in der Ausscheidung aus dem Magma die Erze und acce
sorischen Bestandtheile (Magneteisen, Eisenglanz, Apatit, Zirko
Spinell, Titanit) als basische Mineralien den Silicaten voraus
gehen und dafs diese letzteren (einschliefslich Quarz) nach ab-
nehmender Basicität ausgeschieden wurden, wonach sich Quar
als jüngstes Product bildete. Zeigt dieses Gesetz für die kör-
nigen Gesteine keine Ausnahme, so dafs jeder Gemengtheil
als nur *einer* Periode der Erkaltung entsprechend auch nur
einer Generation angehört, so sind für die porphyrischen Ge-
steine im Gegentheile Recurrenzen charakteristisch, in dem
Sinne, dafs den zuerst gebildeten Ausscheidungen (Einspreng-
lingen) mineralogisch gleichartiges Material als spätere Bildung
in der Grundmasse folgt. Eine nach dieser Auffassung des
Unterschieds zwischen körniger und porphyrischer Structur ab-
geänderte Uebersicht der Eruptivgesteine ist der Arbeit beige-
geben. — A. W. Jackson (1) bespricht im Allgemeinen die
Nomenclatur der krystallinischen Gesteine. Am nächsten kommen
Seine Vorschläge den von Rosenbusch gebrauchten Bezeich-
nungen.

C. Doelter (2) erhielt bei *Anwendung des Elektromagneten zur mechanischen Trennung der Felsgemengtheile* sehr befriedigende Resultate. Durch Vorversuche stellte er eine Scala auf für das Verhalten der Mineralien einem allmählich verstärkten Strome gegenüber und erhielt folgende Anordnung, bei denen 12 Grade der Attractionsfähigkeit unterschieden sind :

1. *Magneteisen;* 2. *Rotheisen*, *Titaneisen* (das von der Iserwiese = 1) 3. *Chromeisen*, *Eisenspath*, *Almandin;* 4. *Lièvrit*, *Hedenbergit*, *Ankerit*, *Brauneisen;* 5. eisenreiche *Augite* (15 bis 20 Proc. Eisenoxyde enthaltend), *Pleonast*,

(1) Sill. Am. J. [3] **24**, 113. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **85**, 47.

[P]*rfeedsonit*; 6. *Hornblende, lichte Augite, Epidot, Pyrop*; 7. *Turmalin, Bronzit, [V]esuvian*; 8. *Staurolith, Aktinolith*; 9. *Olivin, Eisenkies, Kupferkies* (die stärker [a]ngezogenen Varietäten enthalten vermuthlich Magneteisen beigemengt), [V]*ivianit, Eisenvitriol*; 10. *Fahlerz, Buntkupfererz, Zinkblende* (eisenreiche [V]arietät, die helle = 12), *Biotit, Chlorit, Rutil*; 11. *Hauyn, Diopsid, Muscovit* [g]iebt abweichende Resultate wegen der Schwierigkeit der Darstellung eines [fe]inen Pulvers); 12. *Nepheln, Leucit, Dolomit.*

[A]n einzelnen Beispielen von Gesteinsanalysen wird der jeweils [e]inzuschlagende Weg der Untersuchung besprochen. — L. [P]ebal (1) kritisirt die Doelter'sche Arbeit und weist auf [ä]ltere, zum Theil bessere Untersuchungsmethoden unter An[w]endung des Magnetismus hin. — C. Doelter (2) antwortet [a]uf diese Notiz.

E. Jannettaz (3) setzt Seine (4) Untersuchungen über *Wärmeleitung der Gesteine* an Schiefern mit falscher Schiefe[r]ung fort und findet, daſs die gröſsere Achse der Ellipse parallel [z]ur falschen, die kleinere Achse senkrecht zur wahren Schiefe[r]ung läuft. Ferner constatirt Er an Kalkthonschiefern der [U]mgegend von Bourg d'Oisans, Departement Isère, einen Zu[s]ammenhang zwischen der Form der Ellipse, welche die Wärme[f]ortpflanzung auf Schnittflächen senkrecht zur Schieferung dar[s]tellt, und der chemischen Zusammensetzung in dem Sinne, daſs [d]ie Ellipsen mit steigendem Thongehalt gestreckter werden. [E]s gab :

	Kalk	Thon	Verhältniſs der Ellipsenachsen
Schiefer von La Paute	90	10	1,07
„ „ „ „	65	35	1,30
„ „ „ „	50	50	1,42
„ „ Vénosc	25	75	2,00.

J. Meyer (5) fand, wie A. Stelzner berichtet, bei dem Versuche, Kalkspath aus einem Silicatgestein durch *Essigsäure* zu entfernen, daſs auch die Silicate angegriffen wurden und

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **85**, 149; **86**, 192. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **85**, 442. — (3) Compt. rend. **95**, 996. — (4) Vgl. JB. f. 1875, 1251; f. 1874, 78. — (5) Jahrb. Min. 1882, Beilageband **2**, 438.

untersuchte Mineralien und Gesteine auf diese ihre *Löslichkeit*. Er verdünnte zu dem Zwecke Essigsäure vom spec. Gewicht = 1,053 mit 5 (A), 10 (B) und 100 (C) Thln. Wasser und liefs 50 ccm dieser Flüssigkeit in der Kälte 24 Stunden lang auf 0,6 bis 1 g der unten genannten Substanzen einwirken. A. Stelzner erinnert daran, dafs schon H. Rose die Löslichkeit des Sodalith, Cancrinit, Nosean, Hauyn und Lasurstein in Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure angiebt.

1. Eläolith. — 2. Gehlenit. — 3. Melilithbasalt vom Hochbohl bei Owen, Württemberg. — 4. Melilith führender Nephelinbasalt von Oahu, Sandwichsinseln. — 5. Trachyt von Cuma, Italien.

a. Gelöste Kieselsäure; b. gelöste Basen; c. Summe in Procenten der ursprünglichen Substanz.

	A.			B.			C.		
	a.	b.	c.	a.	b.	c.	a.	b.	c.
1.	22,88	31,24	54,12	21,32	22,40	43,72	5,25	11,97	17,22
2.	16,51	39,13	55,64	10,35	39,30	49,65	2,60	18,73	21,33
3.	16,23	32,54	48,77	15,73	29,04	44,47	3,57	15,36	18,93
4.	12,48	29,10	41,58	11,65	23,69	35,34	5,11	11,77	16,88
5.	6,10	7,80	13,90	3,60	8,29	11,89	1,09	9,74	10,83.

A. M. Lévy (1) unterscheidet die *Sphärolithe* der Eruptivgesteine nach Seinen optischen Untersuchungen als solche, die wesentlich aus Opal, solche die aus Quarz und solche die aus triklinem Feldspath bestehen.

C. W. Gümbel (2) stellte ein Experiment an, welches geeignet erscheint, die *Bildung der Stylolithen* zu erklären. Die Beobachtung zeigt, dafs die meisten Stylolithen annähernd senkrecht von der unteren Schicht in die obere sich erstrecken. Gebogene und solche von oben nach unten gerichtete sind Ausnahmen. An der Spitze tragen sie mitunter ein Schalenfragment, immer aber (wenn nicht später weggewaschen) eine Thonkappe, mit dem Material der Unterlage übereinstimmend. Hiernach nimmt Gümbel an, dafs in einem Wechsel von Kalkschlamm und Thon- oder Mergelschichten sich, während die Massen

(1) Compt. rend. 94, 464. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 34, 642.

noch plastisch sind, Zerreifsungen beim Austrocknen einstellen; die Schwere der überlagernden Schicht drückt auf ein solches durch Contraction isolirtes Säulchen von Kalk mit Thonkappe, dasselbe weicht nach oben aus und wird in das überlagernde Material eingeprefst, wobei die Seitenstreifungen entstehen. Um diese Ansicht experimentell zu prüfen, legte Gümbel auf eine Schicht Kalkschlamm (sog. Malerkreide) und eine sie bedeckende Lage Thon eine schwere Bleiplatte mit Löchern, durch welche hindurch sich die plastische Masse in eine über der Platte ausgebreitete zweite Lage Kalkschlamm hineinprefste.

F. E. Müller (1) beschreibt die *Contactgesteine zwischen Thonschiefer und Granit* am Hennberg bei Weitisberga, 4 km nordöstlich von Lehesten. Er unterscheidet aufser dem normalen Schiefer, den Richter zum Unterdevon, Gümbel zum Untersilur stellt, in der etwa 350 m messenden Contactzone :

1. *Normaler Schiefer;* dunkelgrau bis schwarz, dünnschieferig, reich an Thonschiefernädelchen, ferner Quarz, Eisenkies, Kohlepartikel, gelblichgrünen Glimmer, amorphe, als Cäment vorkommende Substanz, etwas Turmalin enthaltend (Analyse Nr. 1); obgleich 16,96 Proc. in Salzsäure löslich sind (Analyse Nr. 2), konnte kein Chlorit nachgewiesen werden; klastische Elemente sind im Schiefer nicht vorhanden.

2. *Knotenschiefer;* nur noch in dickeren Platten spaltbar; braune Glimmerblättchen stellen sich ein; im übrigen bleiben dieselben Bestandtheile und die Knotenbildung beruht nur auf Gruppirung der Kohle und des Eisenkieses; Chiastolith ist nicht nachweisbar (Analyse Nr. 3); in Salzsäure sind 17,55 Proc. löslich (Analyse Nr. 4).

3. *Chiastolithschiefer;* neben den Knoten stellen sich büschelförmig gruppirte Chiastolithe ein und zahlreichere Biotitblättchen; näher dem Granat verlieren sich die typischen Chiastolithe, während Andalusit in kleinen Körnern durch das ganze Gestein vertheilt ist.

4. *Andalusitglimmerfels* und untergeordnet *Knotenglimmerschiefer;* letzterer in dicke, aber ebenflächige Platten spaltbar, reich an Muscovit, Andalusit, Quarz, Biotit und Turmalin, daneben Staurolith, Rutilmikrolith und Zirkon; die Knotenbildung veranlafst durch ungleiche Vertheilung opaker Massen, Kohle und Eisenglanz (?); ersterer fast ohne Schieferung, reich an Muscovit in nach verschiedenen Richtungen orientirten Blättchen, Andalusit, mitunter in gut begrenzten Krystallen, oft zu Glimmer umgewandelt, Rutil, während Turmalin und die Thonschiefernädelchen gänzlich fehlen. Ein Andalusit-

(1) Jahrb. Min. 1882, 2, 205.

glimmerfels ergab 59,07 Proc. Kieselsäure, wovon nur 1,19 Proc. in löslichen Silicaten, ein stark zersetzter 54,76 Proc. Kieselsäure und 4,60 Proc. Wasser.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O [1]	X [2]	Summe
1.	58,86	17,15	11,62	2,21	1,73	4,59		3,84	100
2.	23,24	24,29	31,38	6,60	2,41	6,89		5,19	100
3.	62,17	24,29		2,40	2,15	6,14		2,85	100
4.	30,82	22,85	24,83	7,86	3,67	5,69		4,88	100 [3]).

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Glühverlust. — [3]) Die Summirung ergiebt 100,60. (F. N.)

In 3. Spur von Kupfer.

In Uebereinstimmung mit anderen Untersuchungen ergiebt sich aus diesen, daſs die Contactwirkung im Wesentlichen auf Umkrystallisirung und nur geringgradig auf Stoffänderung beruht. Versuche, die Metamorphose künstlich durch Einwirkung von Wasser, 60 Stunden lang bei 240°, hervorzubringen, ergaben negative Resultate : nur der Eisenkies war in Ferrihydroxyd verwandelt. — Nach F. Becke (1) zeigte eine *Contactstufe* von Canzacoli bei Predazzo in zonenartiger Anordnung folgende Reihenfolge : 1. mittelkörnigen Monzonit; 2. porphyrischen Monzonit; in felsitischer, etwas sphärolithischer Grundmasse liegen Augite; 3. lichtgrünen Augit (Fassait?), erbsengelben Granat und honigbraunen Vesuvian, zuerst in kleinkörnigem, dann in grobkörnigem Aggregate mit deutlichen Krystallen und blauem Kalkspath in den Zwischenräumen; 4. lichtgrünen Phlogopit mit etwas Augit und Spinell; 5. Batrachit mit etwas Spinell und Kalkspath. Im Batrachit lassen sich Glaseinschlüsse nachweisen, wonach der metamorphische Proceſs bei erhöhter Temperatur, also wohl zur Zeit der Eruption des Eruptivgesteins und nicht später durch hydrochemische Vorgänge sich vollzogen haben muſs. — Ueber weitere Contactproducte vgl. diesen JB. unter metamorphische Schiefer, Granit, Diorit, Melaphyr und Basalt.

A. Schrauf (2) veröffentlichte umfassende paragenetische Studien über das *Serpentin*gebiet südwestlich von Budweis. Er

(1) Min. petr. Mitth. [2] 5, 174. — (2) Zeitschr. Kryst. 6, 321.

unterscheidet in der Mulde von aufsen nach innen drei Zonen : 1. die des Almandin und Diallag, 2. die des Enstatit, Bronzit und Omphacit und 3. die des Olivin, Bronzit, Pyrop und Serpentin. Das Gestein der ersten Zone besteht aus Diallag (Nr. 2), in dessen Maschen Almandin (Nr. 1) liegt und ganz untergeordnet aus schwarzer Hornblende (Nr. 3). Aus dem Gestein der zweiten Zone wurde der Enstatit mit hohem Thonerdegehalt und für $\overset{II}{R}SiO_3$ etwas zu geringem Kieselsäuregehalt (Nr. 4), der Bronzit (Nr. 5) und der Omphacit (Nr. 6) analysirt. Von den Serpentinfelsanalysen beziehen sich Nr. 7 und 8 auf noch zur Hälfte aus Olivin bestehende Varietäten, während in Nr. 9 nur noch der siebente Theil Olivin ist. Den *Pyrop* (Nr. 10) dieser Zone hält Schrauf für ein Schmelzungsproduct von Almandin und Olivin. Er verfolgt die Metamorphosen des Pyrops näher und stützt Seine Annahme, dafs sein *Kelyphit* (1), den Er in einer Varietät von Budweis (Nr. 11) und einer von Petrémpré, Departement des Vosges (Nr. 12), analysirt, ein pyrogenes Contactproduct zwischen Granat und Olivin ist, durch die Zusammensetzung der bei Anwendung von 2 Thln. Almandin und 1 Thl. Olivin erhaltenen Schmelze (Nr. 16). Von hydatogenen Umwandlungen des Pyrops beschreibt Er einen dem *Pyknotrop* verwandten Körper (Nr. 13), sowie Zwischenstufen zwischen Serpentin und Chlorit, die Er *Parachlorit* (Nr. 14 und Nr. 15) nennt. An Neubildungen, aus dem Olivinserpentin entstanden, unterscheidet Er an Auslaugungsproducten die Calciummagnesiumcarbonate (Nr. 25 bis Nr. 28), Kieselsäure (Nr. 29 und Nr. 30), und als Hydrosilicate den *Enophit* (Nr. 17 bis Nr. 19), womit Er eine chloritische Serpentinvarietät bezeichnet, und den *Lernilith* (Nr. 20), einen parachloritischen (siehe oben) Körper, den Er nach der Uebereinstimmung mit dem von Cooke analysirten Vermiculit von Lerni benennt. Die Reste der Auslaugung sind siliciumreiche Serpentine (Schrauf nennt sie *Siliciophite*), bald dem *Aphrodit* (Nr. 21), bald dem *Talkoïd* (Nr. 22 und Nr. 23) ähnlich, bald fast reine *Opale* (Nr. 24).

(1) Vgl. JB. f. 1879, 1215.

1. *Almandin* aus der ersten Zone. — 2. *Diallag* aus der ersten Zo
3. *Hornblende* aus der ersten Zone. — 4. *Enstatit* aus der mittleren
— 5. *Bronzit* aus der mittleren Zone. — 6. *Omphacit (Chromdiopsid)* au
mittleren Zone. — 7. Grünlichgelber körniger *Serpentinfels* von Mříž,
Karlin analysirt. — 8. Feinkörniger *Serpentinfels* von Stuppna, we
von Křemže. — 9. Schwärzlichgrüner dichter *Serpentinfels* vom Berlau
bei Křemže, von Scharizer analysirt. — 10. *Pyrop* aus dem Serpenti
von Scharizer analysirt. — 11. *Kelyphit* von Prabsch bei Křemže
wasserfrei berechnete Substanz läfst sich als aus 1 Mol. Olivin und 2
Pyrop bestehend auffassen. — 12. *Kelyphit* aus den Vogesen, dem I
näher stehend. — 13. Dem *Pyknotrop* ähnliche Substanz, metamorpho
Kern des Pyrops. — 14. *Parachlorit*, Umwandelungsproduct der Kel
hülle des Pyrops. — 15. *Parachlorit* aus dem Aphrodit (Nr. 21). —
Schmelzproduct aus Almandin und Olivin. — 17. *Enophit*. — 18. *E*
im Gemenge mit Hyalit und Tridymit (?). — 19. Aus dem Gemenge iso
Enophit. — 20. *Lernilith*. — 21. *Siliciophit*, dem *Aphrodit* ähnlich. —
und 23. *Siliciophit*, dem *Talkoid* ähnlich, zwei im Gehalt an Kiesel
extreme Varietäten. — 24. *Siliciophit*, fast ganz in Opal umgewandelt. —
Ausfüllungsmasse aus 1 mm breiten Querspalten des Serpentins vom Be
bach. — 26. und 27. Kluftausfüllungen vom Berge Schöninger mit H
adern. — 28. Rollstücke vom Schöninger. — 29. Hydrophan vom Schöni
— 30. Dem Forcherit ähnlicher Chalcedon vom Schöninger; aufser
unten angegebenen Stoffen wurden 2,11 Proc. Schwefel gefunden, da
As_2S_3 (5,41 Proc.) das gelbe Pigment geben dürfte.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	X[1])	Su
1.	40,96	25,57	—	12,46	11,07	5,11	1,93	3,26	—	10
2.	51,45	6,55	—	3,17	3,72	—	14,94	18,77	1,39	9
3.	42,4	15,3	—	18,1		—	14,8	10,3	—	10
4.	54,87	2,16	—	—	6,97	—	35,65	0,10	0,56	10
5.	54,98	Spur	0,71	—	9,75	—	32,83	1,62	0,58	10
6.	53,67	2,45	1,49	2,07	3,84	Spur	13,57	20,34	—	10
7.	41,53		10,59		—	—	40,33	1,92	5,26	9
8.	43,78		14,24		—	—	38,75	1,33	3,05	10
9.	40,46	0,50	1,53	—	8,85	—	35,67	2,49	10,52	10
10.	40,45	19,67	2,60	4,05	6,90	—	20,79	5,78	—	10
11.	40,41	13,35	1,75	2,47	7,02	0,31	27,40	5,05	2,21	9
12.	39,70	17,85	1,19	10,15	n. best.	0,69	22,91	4,57	2,99	10
13.	33,18	19,09	Spur	15,48		—	20,95	Spur	12,53	10
14.	37,03	17,94	Spur	12,41		—	18,82	Spur	13,21	9

1) Glühverlust. — 2) Einschliefslich 1,48 Proc. K_2O und 1,29 Proc. Na_2O.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	X[1])	Summe
15.	39,05	16,29	Spur	12,77 (Fe_2O_3 + FeO)		—	18,91	0,48	12,69	100,19
16.	36,42	10,33	—	31,95 (Fe_2O_3 + FeO)		—	16,75	4,48	—	99,93
17.	38,397	3,714	Spur	3,112	4,510	—	30,464	3,210	17,059	100,466
18.	70,12	—	—	6,18			13,49	0,24	10,48	100,51
19.	41,6	—	—	—	44,9 (FeO + MnO + MgO + CaO)				14,1	100,6
20.	35,83	12,39	Spur	2,97	2,35	—	26,33	0,42	19,60	99,89
21.	51,62	0,74	—	6,35 (Fe_2O_3 + FeO)		—	26,47	1,49	13,71	100,38
22.	67,67[2])	—	—	8,02 (Fe_2O_3 + FeO)		—	14,52	0,45	9,15	99,81
23.	81,58[3])	—	—	3,86 (Fe_2O_3 + FeO)		—	8,22	0,38	5,74	99,78
24.	88,75	—	—	1,48	0,95	0,37	1,92	0,44	6,58	100,49.

1) Glühverlust. — 2) Hiervon 6,95 Proc. in Soda löslich. — 3) Hiervon 9,47 Proc. in Soda löslich.

Spec. Gew. : 1. = 4,156; 2. = 3,359; 4. = 3,315; 5. = 3,288; 6. = 3,259; 7. = 3,041; 9. = 2,906; 10. = 3,66; 11. = 3,064; 12. = 3,010; 14. = 2,61 bis 2,64; 17. = 2,64; 18. = 2,275; 21. = 2,229; 24. = 1,981.

	CO_2	SiO_2	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe
25.	n. best.	12,2[1])	—	31,1	12,7	42,5[2])	98,5
26.	48,87	3,05	0,66	44,09	2,30	0,77	99,74
27.	48,34	4,27	0,80	42,16	2,92	1,75	100,24
28.	49,01	2,26	0,86	46,42	0,38	1,56	100,49
29.	0,66	80,15	0,81	8,11	0,20	8,62	100,08[3])
30.	—	92,47	0,41[4])	0,12	—	7,16	—

1) Unlöslicher Rückstand. — 2) Glühverlust, H_2O und CO_2. — 3) Einschliefslich 1,53 Proc. Al_2O_3. — 4) Fe_2O_3.

Spec. Gew. : 29. = 2,082.

A. Schrauf untersuchte ferner in demselben Serpentingebiete die *Contactproducte zwischen Serpentin* und *Granulit.* Nr. 1 giebt die Bauschanalyse eines feinen Gemenges von Serpentin, Omphacit, Feldspath und viel Glimmer, der unter Nr. 2 getrennt analysirt ist und von Schrauf, weil er einen auffallend hohen Wassergehalt zeigt, *Hydrobiotit* genannt wird. Ein anderes chloritähnliches Contactproduct von der Křemžer Mühle am Berlaubache nennt Schrauf *Berlauit* (Nr. 3), weil es weder mit Delessit, noch mit Vermiculit vereinbar ist. Am nächsten steht ihm der Schuchardtit aus Schlesien (1).

(1) Vgl. diesen JB. S. 1554.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
1.	44,21	8,24	5,24	4,72	21,08	4,24	5,14	2,19	6,20	101,21
2.	36,2	9,3	7,6	4,7[2])	21,7	3,0	6,8	4,7	7,8	101,3
3.	34,38	12,69	6,83	3,71	23,79	2,59	Spur	—	16,79	100,28.

[1]) Glühverlust. — [2]) Aus Nr. 1 entnommener Werth.

In Nr. 3 Spuren von Ni und Cr.

Nach E. Hussak (1) ist nur ein kleiner Theil der alpinen *Serpentine* auf ein Olivingestein zurückführbar, denn es fehlen ihnen die charakteristische Maschenstructur und der Picotitgehalt. Die Mehrzahl, so namentlich die vom Sprechenstein bei Sterzing, Tirol, entstammen vermuthlich einem augitischen Schiefergesteine, dessen Salit und Diallag in Antigorit unter Abscheidung einer kleinen Menge Talk serpentinisirt wurden. Accessorisch tritt in letzteren Serpentinen Staurolith auf.

1. Grüner Serpentinschiefer vom Sprechenstein, halbserpentinisirtes Gestein. — 2. Das dem Antigorit verwandte Mineral aus dem Gesteine Nr. 1. — 3. Dichter Serpentin vom Sprechenstein. — 4. Ein serpentinähnliches Gestein von der Brennerlinie, nach der mikroskopischen und chemischen Analyse ein Chloritaggregat mit etwas Quarz gemengt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	H_2O	Summe
1.	40,55	2,70	10,40	33,59	4,40	9,32	100,96
2.	41,14	3,82	3,01	39,16	0,40	11,85	99,38
3.	40,90	2,08	7,68	37,45	0,30	12,15	100,56
4.	29,62	41,92		18,23	0,30	10,34	100,41.

A. Cossa und A. Arzruni (2) fanden ähnliche Resultate für die zahlreichen, Chromeisensteinlager führenden *Serpentine* des Urals, welche nach Ihnen nie aus Olivin führendem Material, sondern aus mannigfachen Pyroxen-, namentlich Diallaggesteinen entstanden. Eingelagert sind sie Talk- und Chloritschiefern. Die ursprüngliche Chromquelle suchen Sie in gewissen Chrom führenden Silicaten (Fuchsit, Talk, Smaragd, Diallag), deren Chrom vermuthlich an Magneteisen überging. Andere chromhaltige Silicate sind dann erst späterer Bildung, wie Uwarowit, Demantoïd, Kämmererit u. s. w., sowie der oben erwähnte

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 5, 61; im Ausz. Verh. geol. Reichsanst. 1882, 332. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 1.

rontturmalin (1) und Chromglimmer (2). Die Verfasser machen
ner darauf aufmerksam, dafs die Lagerstätten von Chrom
tweder ausschliefslich Chromoxyde, oder ausschliefslich
romate führen, mit letzteren chromarme Silicate, aus denen
r Chromgehalt stammen dürfte, nie Oxyde und Chromate zu-
mmen. Die sibirischen Chromate sind an einen Talkschiefer
rsjanit) geknüpft, der sich durch einen grellgrünen Talk
eichnet.

A. Wichmann (3) untersuchte das von Th. Klein-
hmidt auf den *Inseln des Viti-Archipels* gesammelte Ge-
insmaterial, welches zeigt, dafs neben neuvulcanischen Ge-
inen (vorwiegend Andesit, weniger Basalt) auch altkrystalli-
che Massengesteine (Granit, Quarzporphyr, Diorit, Gabbro,
abas, Foyait) und krystallinische Schiefer (Hornblendeschiefer,
arzglimmerschiefer, Eurit, körniger Kalk) vorkommen.
ährend die vulcanischen Tuffe tertiäre Versteinerungen ent-
lten, fehlen paläozoïsche und mesozoïsche Bildungen gänzlich.
alysen sind in der Arbeit nicht enthalten.

F. Sandberger (4) lieferte in Seinen „Untersuchungen
er Erzgänge" eine Kritik der verschiedenen *Gangtheorien*.
r selbst stellt, wie aus verschiedenen Berichten in früheren
hrgängen des JB. ersichtlich ist, eine modificirte Lateral-
retionstheorie auf, welche an einem Beispiele: „Der Schap-
cher Hauptgang und seine Beziehungen zu den Nebengesteinen"
sführlich demonstrirt wird. Die Abhängigkeit der Gang-
neralien von den Bestandtheilen des Nebengesteins ist für
n vorliegenden Fall dadurch bewiesen, dafs der Gang, solange
im Granit aufsetzt, dessen Glimmer As, Cu, Co, Bi und Ag,
er kein Pb enthält, nur Fahlerz führt, im Gneis aber, in dessen
immer sich Pb, Cu, Co und Bi nachweisen liefs, Bleiglanz,
hapbachit und Kupferkies. — F. Klockmann (5) unter-

(1) Vgl. diesen JB. S. 1544. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1554. —
Min. Petr. Mitth. [2] 5, 1. — (4) Wiesbaden 1882; ausführliches Referat
Arch. ph. nat. [3] 8, 320; Verh. geol. Reichsanst. 1882, 35. — (5) Zeitschr.
d. Ges. 34, 373.

suchte die Granite des Riesengebirges, namentlich die so
nannten *Ganggranite*, hinsichtlich deren Er zu ähnlichen Re
taten kam, wie Credner (1) für das sächsische Gran
gebiet, nämlich Bildung durch Lateralsecretion. — H. Cr
ner (2) selbst vertheidigte Seine Theorie gegen die Einwü
Kalkowsky's (3). — A. Schmidt (4) beschrieb die *Zi
erzlagerstätten von Wiesloch*, Baden. — C. Ochsenius
schilderte die *Erzlagerstätten Utah's*. Mehrere in der Ar
reproducirte Gesteinsanalysen (6) und Wasseruntersuchungen
sind gehörigen Ortes berücksichtigt worden. — J. Le Co
und W. B. Rising (8) besprachen die Lagerungsverhältn
des *Zinnobervorkommens von Sulphur Bank*, Californien,
welchem Orte die Neubildung des Erzes sich ununterbroc
vollzieht. Sulphur Bank ist ein 270 m breiter, 540 m lan
30 m hoher Hügel am Ostufer des Clear Lake und gehört
den Coast ranges, einem aus mehreren Parallelzügen bestehen
Gebirge, das stark gefaltete Sedimente (der Kreideformat
und dem Tertiär angehörig) und vulcanische Gesteine (Au
andesite) zusammensetzen. Der Hügel ist das Ende ei
Lavenstromes, oberflächig mit aus Kieselsäure bestehender fei
Asche bedeckt. Beim Eindringen stöfst man tiefer auf Blöc
die in derselben Asche oder in kalkiger Erde liegen, zugle
mit Schwefel, bisweilen gut krystallisirt. In noch gröfserer Ti
stellt sich Zinnober ein, der Menge nach wachsend, währ
der Schwefel abnimmt, so dafs die Gruben, den verschieden
Stadien der Vertiefung entsprechend, zuerst nur Schwefel, da
gleichzeitig Zinnober und Schwefel, jetzt nur Zinnober g
wannen. Aehnlich kommt Eisen in Form von Oxyden nur
den oberflächigen Partien, tiefer als Schwefeleisen vor. Un
den Gesteinsblöcken liegt ein sehr löcheriges Gesteinsmateri
das mitunter sehr reich an Zinnober ist, sauer reagirt u

(1) Vgl. JB. f. 1875, 1266. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 500. — (3) V
JB. f. 1881, 1421. — (4) Heidelberg 1881. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **3**
288. — (6) Vgl. diesen JB. unter Granit und Kalkstein. — (7) Vgl. die
JB. unter Wasseruntersuchungen. — (8) Sill. Am. J. [3] **24**, 23.

Bitumen enthält. In noch gröſseren Tiefen ist das Erzvorkommen auf Klüfte beschränkt, auf denen sich eine noch ganz gelatinöse Kieselsäure absondert, gemengt mit Zinnober. Unter der Lava hat der Bergbau, der jetzt bis 80 m tief eingedrungen ist, senkrecht stehende Sedimentschichten erreicht. Zwischen Sandsteinen und Schiefern liegt eine bis metermächtige Schicht einer Breccie von Sandstein und Schieferbruchstücken mit einem Cäment eines mitunter noch schlammartigen Thons und Zinnobers. Das Wasser ist bis 70° heiſs, enthält Schwefelalkalien und Borsäure und entwickelt Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Schicht wechselt in der Mächtigkeit und keilt sich mitunter ganz aus; auch geht die Erzführung bisweilen an den benachbarten Sandstein und den Schiefer über. Zur Erklärung der Erscheinungen übergehend unterscheiden Dieselben die Wirkungen der aufsteigenden und die der versinkenden Wässer. Erstere führen, in der Zusammensetzung Solfatarenwässern entsprechend, Schwefelwasserstoff, Borsäure, Kohlensäure und Schwefelalkalien, sowie in ihnen gelöst (zur Stütze dieser Behauptung werden Experimente von Christy angeführt) Schwefelquecksilber und Schwefeleisen zu, zersetzen die Silicate und transportiren Kieselsäure. Der Schwefel wird dagegen unter dem Einflusse der Atmosphäre und der versinkenden atmosphärischen Wässer abgeschieden, die auſserdem das Schwefeleisen oxydiren und zu Oxyden zersetzen, um dann als stark saure Wässer die oberflächige Zersetzung der Silicate zu pulverförmiger Kieselsäure zu veranlassen. — Rösing (1) publicirte eine kurze Notiz über die *Erzgänge von Innai*, Japan. Hiernach bieten die in tertiären Tuffen aufsetzenden Gänge eine besondere, anderwärts nicht beobachtete Mineralassociation dar: Quarz, Carbonspäthe mit Schwefelsilbererzen und Manganglanz; untergeordnet Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende, Eisenkies; Schwerspath fehlend.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 427.

Untersuchungen einzelner Gesteine.

A. v. Groddeck (1) zeigt, dafs die bisher als Talkschiefer bezeichneten Gesteine der Erzlagerstätten von Holzappel an der Lahn sammt Wellmich und Werlau am Rhein, von Mitterberg in den salzburgischen Alpen und von Agordo in den venetianischen Alpen (weifses Gebirge, Lagerschiefer, weifse Schiefer der Bergleute) *Sericitschiefer* (2) sind. Die von Fraatz ausgeführten Bauschanalysen (A) werden, wie unter B angegeben ist, ausgedeutet.

1. und 2. Weifses Gebirge von Holzappel. — 3. Lagerschiefer von Mitterberg. — 4. Weifser Schiefer von Agordo. — 5. Dunkelgrauer Thonglimmerschiefer, der den Erzstock von Agordo sammt die denselben begleitenden Sericitschiefer umgiebt.

A.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CuO	MgO	CaO
1.	36,39	2,46	19,63	1,67	6,94	0,91	0,07	3,34	7,12
2.	50,75	2,07	17,05	1,42	7,85	4,83	0,02	0,90	0,96
3.	44,51	Spur	15,26	1,15	5,09	0,28	0,06	4,02	8,76
4.	42,14	1,85	35,73	0,94	1,00	0,12	0,01	1,16	1,37
5.	58,84	0,58	21,46	0,35	4,36	0,12	0,02	2,17	0,75

	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Fe[1]	S	C	CO_2	H_2O	Summe
1.	4,82	0,82	0,08	0,27	0,31	—	12,61	2,86	100,30
2.	4,42	0,76	0,18	0,03	0,04	—	8,80	1,96	101,53
3.	3,75	0,65	0,26	0,10	0,12	—	13,84	2,08	99,93
4.	7,00	2,07	0,71	0,13	0,15	—	1,80	4,33	100,51
5.	5,21	1,47	0,26	0,04	0,05	0,51	—	4,37	100,06.

[1]) An S gebunden.

B.

	2.	3.	4.
Sericit	47,05	42,71	93,49
Kalkspath	—	14,43	—
Breunnerit	—	16,61	—
Spatheisen (Oligonspath) . .	22,06	—	—
Braunspath	—	—	4,04
Quarz	29,75	25,31	0,14 (?)

(1) Jahrb. Min. 1882, Beilageband 2, 72; im Ausz. Verh. geol. Reichsanst. 1882, 181. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1553.

	2.	3.	4.
Rutil (Thonschiefernädelchen) .	2,07	n. best.	1,85
Eisenkies	0,07	0,22	0,28
Apatit	0,39	0,61	0,71 (?)
Summen .	101,39	99,89	100,51.

Die Gesteine von der Lahn und vom Rhein trennen sich in zwei, durch Uebergänge verknüpfte Varietäten, eine solche (Analyse Nr. 1), in der neben Sericit, Quarz und Carbonat Hohlräume ehemaliger Feldspathleisten, jetzt von Quarz und Sericit erfüllt, Pseudomorphosen einer opaken Masse nach Augit, und von Titanomorphit (1) nach Magneteisen und Titaneisen vorkommen, und eine zweite, durch Thonschiefernädelchen (Rutil) charakterisirt. Uebergänge entstehen durch das Vorkommen von Nädelchen in der ersten, von Feldspathpseudomorphosen in der zweiten Varietät (Analyse Nr. 2). Die ersteren Gesteine werden als Metamorphosen eines Eruptivgesteins (Diabas), die letzteren, zu denen die von Mitterberg und Gerdo zählen, als aus Thonschiefer entstanden betrachtet. Als ein besonderes Vorkommen wird in einem Gesteine der zweiten Varietät von Wellmich noch Apatit in Krystallen und Körnern erwähnt. Derselben Varietät gehört das Gestein von Werlau an, welchem das Material zu der oben (2) citirten Sericitanalyse entstammt.

G. Gürich (3) untersuchte die Gesteine der niederschlesischen *Thonschiefer*formation (Thonschiefer, Sericitschiefer, Kieselschiefer, Diabas, Schalstein und Porphyr) auf ihre mikroskopischen Eigenschaften und ihre Altersverhältnisse. Analysen sind in der Arbeit nicht enthalten.

L. Ricciardi (4) analysirte *Gneis*, *Glimmerschiefer* und *Granit* aus der Umgegend von Messina.

(1) Wird als Calciumtitanat betrachtet, vgl. dagegen diesen JB. S. 1571. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1553. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 34, 691. — (4) Gazz. chim. ital. 12, 208.

1. Gneis mit vorherrschend weifsem Glimmer, daneben in dünnen Lagen auch schwarzer. — 2. Glimmerschiefer, Lagen von weifsem Glimmer mit dünnen Quarzzwischenlagen. — 3. Granit mit einzelnen Partien, reicher an schwarzem Glimmer.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	X[1])	Summe
1.	70,57	17,96	1,25	1,51	5,17	0,77	2,03	0,32	0,83	100,41
2.	57,67	17,92	9,10[2])	3,29	3,19	1,09	3,86	0,38	3,19	99,69
3.	74,09	15,13	2,83	0,97	2,92	0,85	2,34	0,41	0,70	99,74.

1) Glühverlust. — 2) Etwas Mn. — In allen Spuren von Cl.

Spec. Gew. : 1. = 2,66; 2. = 2,88; 3. = 2,63.

R. Lepsius (1) publicirte von H. Reinhardt ausgeführte Analysen krystallinischer und metamorphischer Gesteine aus dem Odenwalde :

1. *Gneis* von Oberramstadt in Nr. 4 übergehend und vom Granit Nr. 17 durchsetzt. — 2. Dasselbe Gestein, gelbbraun verwittert, dünnschieferig. — 3. *Gneis* mit Granaten von Gadernheim. — 4. *Hornblendegneis* von Oberramstadt, in Nr. 1 übergehend. — 5. *Hornblendegneis*, ebenfalls aus der Gegend von Oberramstadt. — 6. *Hornblendeschiefer* vom Nordfufs des Herrgottsberges bei Darmstadt. — 7. *Hornblendeschiefer*, Marienhöhe bei Darmstadt, von Quarzporphyr (2) durchsetzt. — 8. *Thonschiefer*, graugrün, etwas zersetzt, im Contact mit den Graniten Nr. 1 bis 3, Bellenfallthor bei Darmstadt. — 9. *Thonschiefer*, etwas härter und heller als Nr. 8, ebendaher. — 10. *Thonschiefer*, hellgrün, mit vielen braunen Glimmerschuppen, ebendaher. — 11. *Thonschiefer*, felsitisch, Goethestein auf dem Herrgottsberge bei Darmstadt. — 12. Hälleflintartige Abänderung von Nr. 11. — 13. *Granit*, grau, grobkörnig, Bellenfallthor bei Darmstadt, vgl. Nr. 8 bis 10. — 14. *Ganggranit*, mittelkörnig, den Thonschiefer Nr. 9 durchsetzend. — 15. *Ganggranit*, feinkörnig, von dem Theile des Ganges Nr. 14, welcher vom Granit Nr. 13 begrenzt wird. — 16. *Granit*, grobkörnig, mit wenig Hornblende, Kapellenplatz in Darmstadt, 2 m tief. — 17. *Ganggranit*, die Gneise Nr. 1, 2 und 4 quer durchsetzend. — 18. *Ganggranit*, Hornblendegneis durchsetzend, Traisa. — 19. *Hornblendegranit*, Birkenauer Thal oberhalb Weinheim. — 20. *Minette*, mittelkörnig, aus der Mitte eines Ganges in Hornblendegranit, Kirschhäuser Thal oberhalb Heppenheim. — 21. *Minette*, vom Salband desselben Ganges, dicht.

(1) Separatabdruck aus Notizblatt des Vereins für Erdkunde zu Darmstadt. — (2) Siehe daselbst.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	68,781	18,689	3,940	—	1,075	2,023	0,352	4,450	0,790	100,050
2.	60,529	19,990	3,529	0,236	2,970	5,200	0,660	5,036	1,800	99,950
3.	61,949	14,061	0,889	12,300	3,151	2,926	0,454	2,513	1,726	99,969
4.	59,001	21,596	1,198	2,933	3,545	6,632	0,781	2,339	1,542	100,092[1])
5.	50,418	22,815	1,125	4,178	7,966	10,648	0,154	1,951	1,297	100,100[2])
6.	49,105	18,379	2,208	4,800	6,485	13,053	3,630	1,410	1,300	100,402[3])
7.	48,222	17,906	5,290	5,020	8,139	10,876	0,530	2,656	1,462	100,141[4])
8.	64,688	17,281	9,426	—	1,272	4,716	0,131	1,011	1,530	100,050
9.	64,845	17,701	4,636	—	3,918	5,474	0,226	2,220	1,421	99,941
10.	52,245	19,109	8,955	—	7,729	9,334	0,159	1,029	1,490	100,050
11.	72,397	16,364	3,788	—	2,664	4,032	0,018	0,404	0,382	100,044
12.	64,917	15,883	5,070	—	3,690	9,156	0,134	0,640	0,468	99,958
13.	75,732	10,843	5,302	—	0,472	2,044	0,218	5,072	0,381	100,064
14.	76,520	14,965	2,049	—	0,076	1,067	0,507	4,664	0,278	100,126
15.	77,418	13,882	1,357	—	0,484	1,386	0,250	5,154	0,153	100,084
16.	70,840	13,855	2,850	—	3,011	3,020	0,448	5,300	0,785	100,104
17.	67,250	17,193	1,350	—	2,123	3,501	1,836	5,818	0,883	99,954
18.	77,652	13,053	1,072	—	0,489	1,560	1,214	4,309	0,489	99,838
19.	64,597	17,937	0,869	3,300	2,141	3,429	1,803	4,820	1,490	100,386
20.	57,371	13,889	2,436	3,439	6,055	5,533	1,533	4,470	3,168	100,010[5])
21.	57,300	14,040	1,495	4,723	6,101	5,797	1,602	4,341	3,140	100,018[6])

1) Einschliefslich 0,525 Proc. TiO_2. — 2) Einschliefslich 0,053 Proc. TiO_2. — 3) Einschliefslich 0,032 Proc. TiO_2. — 4) Einschliefslich 0,040 Proc. TiO_2. — 5) Einschliefslich 0,[illegible] Proc. Fe und 0,602 Proc. S als Schwefeleisen, sowie 0,371 Proc. P_2O_5 und 0,666 Proc. CO_2. — 6) Einschliefslich 0,256 Proc. P_2O_5, 1,153 Proc. CO_2 und 0,070 Proc. SO_3.

Spuren von Mn in Nr. 2, 11, 13, 15, 20; von P_2O_5 in Nr. 8; von SO_3 in Nr. 20.

Spec. Gew.: 1. = 2,6254; 2. = 2,577; 3. = 2,8097; 4. = 2,664; 5. = 2,790; 6. = 2,9258; 7. = 2,9437; 8. = 2,7631; 9. = 2,5988; 10. = 2,8164; 11. = 2,6315; 12. = 2,7341; 13. = 2,6295; 14. = 2,5867; 15. = 2,5805; 16. = 2,6606; 17. = 2,486; 18. = 2,42; 19. = 2,6114; 20. = 2,5896; 21. = 2,589.

C. Ochsenius (1) reproducirte die von Th. M. Drown ausgeführte Analyse eines Quarz, Orthoklas, Oligoklas, Hornblende, Biotit und Titanit führenden, sehr grobkörnigen *Granits* von den Twin Peaks, Utah:

(1) Zeitschr. geol. Ges. **24**, 297.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe
71,78	14,75	1,94	0,09	0,71	2,36	3,12	4,89	0,52	100,16.

[1]) Glühverlust.

G. Woitschach (1) behandelt das *Granit*gebirge von Königshain in der Oberlausitz und die darin vorkommenden Mineralien. Mehrere in der Arbeit vorkommende Analysen wurden oben (2) reproducirt. — Ferner vgl. über Granit unter „Gänge" (3).

Ueber Glaukophan führende *Eklogite* siehe oben (4).

E. Dathe (5) publicirte mikroskopische Untersuchungen der *Granulite* aus dem ostbayerischen Waldgebirge, von der Eger, Böhmen, und aus Lappmarken, Finnland.

T. Harada (6) giebt eine ausführliche petrographische Beschreibung des Luganer Eruptivgebiets, dessen schwarze *Porphyre* Er als „Quarzporphyrit mit einer zwischen Quarzfelsophyrit, resp. Felsophyrit schwankenden Ausbildung definirt, während die rothen Porphyre „Granophyre mit centraler Granitit- und peripherischer Quarzporphyrfacies" sind. Wir haben der Arbeit die zwei von C. H. Slaytor ausgeführten Analysen felsophyrischer, an Sphärolithen reicher Varietäten des rothen Porphyrs von Fabbiasco (Nr. 1) und vom Nordwestgehänge des Monte Selva (Nr. 2) zu entnehmen :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	72,32	13,37	0,57	2,34	1,88	3,57	2,30	2,76	0,68	99,79
2.	73,71	12,20	2,42	1,55	0,40	3,63	2,28	1,83	1,69	99,71.

In Nr. 2 Spur von MnO.

R. Lepsius (7) veröffentlichte die von H. Reinhardt ausgeführte Analyse eines in Hornblendeschiefer (8) (Nr. 2) gangförmig vorkommenden *Quarzporphyrs* von der Marienhöhe bei Darmstadt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Sp. Gew.
77,532	13,208	2,620	0,359	1,801	0,246	4,246	0,156	100,168	2,6357

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 7, 82. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1554 und 1583. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1597. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1561. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 34, 12. — (6) Jahrb. Min. 1882, Beilageband 2, — (7) Separatabdruck aus Notizblatt des Vereins f. Erdkunde zu Darmstadt. — (8) Vgl. diesen JB. S. 1603, Analyse Nr. 7.

F. Teller und C. v. John (1) schildern die *dioritischen* steine von Klausen, Südtirol. Unter Verweisung auf das Orinal, namentlich hinsichtlich der petrographischen Nomenclatur, nehmen wir der Arbeit folgende Analysen :

1. *Norit* mit beginnender porphyrischer Ausbildung, Tinnebach. — Feinkörniger *Norit*, Tinnebach. — 3. Typischer *Norit*, Oberhofer. — *Noritporphyr*, Tinnebach. — 5. *Quarznorit*, Vildarthal. — 6. *Quarznorit* schen Johannser und Muttler. — 7. *Quarzglimmerdiorit*, Vildarthal. — und 9. *Contactgestein*, schwarze Knollen im Gneis an der Basis des ts von Seeben bildend; im Schliff läfst sich Pleonast, Titaneisen, Rutil, und, Biotit und Zirkon nachweisen. — 10. *Contactgestein zwischen Gneis* *Diorit* von der Südgrenze des Diorits von Seeben; die Analyse bezieht auf die beiden mittelst der Goldschmied'schen Methode (übrigens unvollkommen) separirten Hauptbestandtheile, zwei thonerdereiche ralien, von welchen eines wahrscheinlich rhombisch krystallisirt; im läfst sich noch Pleonast, Titaneisen, Korund, Biotit und etwas alin nachweisen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe
1.	55,56	17,92	6,17	6,28	3,97	5,35	3,82	1,06	1,34	101,47
2.	55,80	17,20	5,22	7,18	2,76	6,97	3,62	1,23	1,28	101,16
3.	56,72	16,90	4,14	6,28	4,62	7,25	4,65	0,63	0,75	101,94
4.	56,85	16,70	5,92	7,13	3,25	5,97	2,78	1,91	0,54	101,05
5.	59,97	16,98	2,41	4,83	3,61	5,10	3,87	1,32	1,60	99,64
6.	64,12	16,50	2,71	4,26	2,34	4,76	3,92	1,92	0,73	101,26
7.	70,17	11,10	1,92	2,86	1,23	3,34	3,77	3,23	1,87	99,49
8.	44,66	31,14	—	13,73[2])	2,86	1,49	0,70	4,60	2,18	101,36
9.	42,80	31,80	—	13,68[2])	2,93	1,30	0,86	4,65	2,62	100,14
10.	44,48	31,21	—	13,26[2])	3,98	—	1,08	2,79	3,65	100,40.

1) Glühverlust. — 2) Theilweise als Fe_2O_3 vorhanden.

K. B. Emerson (2) beschreibt den *Diabas* von Deerfield Connecticut und die paragenetischen Verhältnisse der in selben enthaltenen Mineraleinschlüsse (3).

Aus F. Becke's (4) Arbeit über die Eruptivgesteine aus Gneisformation des niederösterreichischen Waldviertels

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 32, 589. — (2) Sill. Am. J. [3] 24, 195, und 349. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1585. — (4) Min. petr. Mitth. [2] 147.

haben wir die von R. Wegscheider ausgeführte Analyse eines aus Plagioklas, Diallag, Augit und etwas Bronzit bestehenden *Gabbro*gesteins von Kottes zu entnehmen :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
49,89	13,84	7,15	8,18	0,44	3,20	7,92	5,33	1,91	1,22.

Summe = 99,62 (einschliefslich 0,54 Proc. P_2O_5 und einer Spur von CO_2).

Das Gestein, dessen Analyse wir früher (1) als die eines *Palaeopikrits* gaben, wird als feldspatharmer *Gabbro* bestimmt.

Ueber serpentinisirten *Olivinfels* siehe unter Serpentinisirung (2). — L. Dieulafait (3) bespricht die *Ophite, Lherzolithe* und *Diorite* der Pyrenäen, denen Er theils ein unterdevonisches, theils ein untercarbonisches Alter, sowie sedimentäre Entstehung zuzuschreiben geneigt ist. Violet d'Aoust (4) beansprucht für gewisse Ophite ein noch geringeres, triadisches Alter.

R. Lepsius (5) publicirte die von H. Reinhardt ausgeführten Analysen zweier *Melaphyre* von Wonsheim (Nr. 1) und aus dem Aulheimer Thale bei Uffhofen (Nr. 2), Rheinhessen, beide Decken zwischen mittlerem und oberem Rothliegendem bildend :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	55,396	14,879	2,345	4,815	3,660	9,006	3,648	2,660	2,390	100,069[1]
2.	51,106	16,851	0,876	7,776	5,949	9,146	3,449	2,224	2,830	100,207.

[1]) Einschliefslich 0,256 Proc. P_2O_5 und 1,015 Proc. CO_2.

Spec. Gew. : 1. = 4,6536; 2. = 2,777.

E. Laufer (6) analysirte einen orthoklasfreien Melaphyr von Winterstein, Thüringer Wald. Unter dem Mikroskope liefs sich Plagioklas, stark zersetzter Augit, Magneteisen, Titaneisen (?) und etwas Apatit nachweisen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Mn_3O_4	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
55,75	18,45	2,03	5,69	0,31	2,98	5,94	3,42	3,35	1,78.

Aufserdem : P_2O_5 = 0,16; CO_2 = 0,91; Spuren von $BaSO_4$.
Summe = 100,32 (die Summirung ergiebt vielmehr 100,72. *F. N.*)

(1) Vgl. JB. f. 1877, 1364. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1593 ff. — (3) Compt. rend. **94**, 667. — (4) Compt. rend. **94**, 1066. — (5) Separatabdruck aus Notizblatt des Vereins für Erdkunde zu Darmstadt. — (6) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 204.

A. Leppla (1) fand in dem Gesteine des Remigiusberges bei Kusel, Rheinpfalz, Plagioklas und Augit als wesentliche, Biotit, Apatit, Magneteisen und Titaneisen (?) als accessorische, und Uralit, Kalkspath, Quarz, chloritische Substanzen und Eisenerze als secundäre Bestandtheile. Er nennt es *Diabasporphyrit* (*Palatinit* nach Streng, *syenitischer* Melaphyr nach Gümbel) und unterscheidet am Bergmassiv drei Zonen : eine innerste, welche die Bestandtheile relativ am frischesten enthält (Nr. 1 der Analysen, von E. v. Schneider ausgeführt); eine mittlere, in welcher die basischen Bestandtheile vollständig zersetzt sind, kein Uralit, sondern nur noch chloritische Umwandlungsproducte auftreten (Nr. 2, von C. Ennes analysirt); endlich eine äufsere, hell bis dunkelbraun gefärbt, mit gröfserer Neigung zur porphyrischen Structur (Nr. 3, von A. Leppla analysirt). Von den Einschlüssen (Kalksteinen, Schiefer, Thonen und Sandsteinen) enthalten namentlich die ersteren mannigfaltige Contactmineralien : grünen Augit, Granat, Enstatit, Titanit (dieser auch in der Contactzone des Eruptivgesteins) und zeolithähnliche Substanzen. Schiefer und Thone enthalten an der Contactstelle grünen Augit und graue Knötchen, kalkreiche Brocken auch die übrigen bei den Kalken genannten Körper. Am wenigsten sind die eingeschlossenen Conglomerate und Sandsteine verändert. Variolitähnliche Bildungen konnten hinsichtlich ihrer Lagerung nicht verfolgt werden, da sie, wie die wohl auf Trümmer eines prähistorischen Walles zu beziehenden verglasten Stücke, nur in losen Blöcken vorkommen.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O
1.	58,02	0,30	16,35	4,17	1,60	0,51	4,34	3,51	3,05	2,97
2.	58,90	0,20	16,76	3,76	2,41	0,31	5,63	1,98	3,11	3,09
3.	60,33	0,19	15,35	4,74	2,18	0,25	5,32	1,13	3,32	3,68.

Aufserdem H_2O : 1. = 4,41; 2. = 4,49; 3. = 4,12.

Summen : 1. = 99,23; 2. = 100,64; 3. = 99,61.

J. Szabó (2) giebt das Schema einer makrographischen (d. h. von jeder mikroskopischen Untersuchung, namentlich auch

(1) Jahrb. Min. 1882, 2, 101. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1882, 166.

der Feldspathe, absehenden) Eintheilung der *Trachyte* unter specieller Anwendung auf die Schemnitzer Gegend. Er unterscheidet *Trachyt ohne Biotit*, jünger als der *Trachyt mit Biotit*. Ersteren theilt Er wieder in *Augittrachyt* (Augitandesit, meist der jüngste) und *Hornblendetrachyt* (um weniges älter). Die *Biotittrachyte* zerfallen dann wieder in *quarzfreie* und *quarzführende*, in *amphibolführende* und *amphibolfreie*, von denen in der Regel der quarzfreie und der amphibolführende die jüngeren sind. Die durch mikroskopische Untersuchung zu gewinnende Kenntnifs der Natur der Feldspathe wäre nach Szabó's Vorschlag durch Beifügung der Speciesnamen der Feldspathe zu fixiren. Von sonstigen Namen schlägt Szabó zur Beibehaltung vor : *Trachyt* für die porösen und rauhen Gesteine, *Rhyolith* für diejenigen von glasiger Beschaffenheit, *Grünstein* für grüne, erzführende Varietäten. — M. Kispatic (1) veröffentlicht mikroskopische Studien über die *Trachyte* der Fruska gora, Kroatien, und über Contactgesteine derselben in dem Tunnel von Peterwardein. — F. Sandberger (2) widerspricht v. Dechen's (3) Ansicht über das Alter der *Bimssteine* des Westerwaldes und identificirt sie nach der vollkommen übereinstimmenden mineralischen Beschaffenheit mit den pleistocänen Bimssteinen von Laach. Die von v. Dechen behauptete Ueberlagerung durch Basalt ist Ihm vielmehr Anlagerung an eine überhängende Basaltwand. Daneben kommen im Westerwalde, ältere mineralogisch leicht unterscheidbare, hauynfreie Bimssteine, vermuthlich verglaster Trachyt, vor. F. Sandberger (4) hält diese Ansicht auch gegen Angelbis (5), der mehrere für Dechen's Auffassung günstige Profile veröffentlichte, aufrecht.

A. Stelzner (6) bestimmte den bislang als Nephelin gedeuteten Bestandtheil der meisten schwäbischen (7) *Basalte*,

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **32**, 397 und 409. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 146. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1432. — (4) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 806. — (5) Jahrb. preufs. geol. Landesanst. 1881, 393; Verh. naturhist. Vereins d. Rheinl. u. Westf. 1882, 308. — (6) Jahrb. Min. 1882, **1**, 229; ausführlicher in Jahrb. Min. 1882, Beilageband **2**, 369. — (7) Nicht aller, so ist der vom Eisenrüttel bei Gächingen in der That Nephelinbasalt.

ferner desjenigen des Wartenbergs bei Geisingen, südöstlich von Donaueschingen, von Görlitz und vom Forsthaus Zeughaus in der sächsischen Schweiz als, *Melilith* (1) und fügte den Feldspath-, Leucit- und Nephelinbasalten den *Melilithbasalt* als „gleichwerthigen und nicht minder häufigen Genossen" bei. An der Zusammensetzung betheiligen sich aufserdem Olivin (2), Augit, Perowskit (3), Glimmer, Nephelin, Magneteisen, Chromeisen (Picotit?), Apatit, mitunter Hauyn. Chemisch charakterisirt sind die Melilithbasalte durch geringen Gehalt an Silicium und den hohen Procentsatz (92 bis 95) in Salzsäure löslichen Antheils. Verwandt ist ein Ganggestein vom Devin bei Wartenberg, nordöstliches Böhmen, das mit den Melilithbasalten den Reichthum an Melilith und Perowskit theilt, im Gegensatze zu ihnen aber wenig Augit und viel Nephelin führt. Es ist das von Bořicky *Nephelinpikrit* (4) genannte, in welchen Perowskit zuerst als wesentlicher Gesteinsbestandtheil nachgewiesen wurde. Uebergänge bilden Melilith enthaltende Nephelin- und Leucitbasalte, während ein Melilith führender Feldspathbasalt vorläufig nicht bekannt ist. — Zugleich wird die von Bořicky *Nephelinitoïd* genannte Masse, welche in gewissen Basalten als letztes Erstarrungsproduct die Zwischenräume zwischen den übrigen Bestandtheilen ausfüllt, untersucht und nach den Resultaten der unten gegebenen Analyse als *Nephelin* bestimmt.

1. Melilithbasalt vom Hochbohl bei Owen, Württemberg; a. in Salzsäure löslich (92,81 Proc.), b. unlöslich (7,19 Proc.); c. Gesammtgehalt; analysirt von J. Meyer. — 2. Ganggestein vom Devin; a. in Salzsäure löslich (93,08 Proc.), b. unlöslich (6,92 Proc.), c. Gesammtgehalt; ältere, aber im JB. noch nicht reproducirte Analyse E. Bořicky's. — 3. Sogenannter *Nephelinitoïd* aus dem Basalte von Breitenfeld, ostnordöstlich von Adorf, Sachsen; a. die noch mit unzersetzlichen Silicaten verunreinigte Substanz, b. auf 100 reducirte Zusammensetzung der in Salzsäure zersetzlichen Substanz; Analyse von H. Schulze.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1552. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1547. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1573. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1365.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	P_2O_5	CO_2	H_2O
1a.	35,27	—	9,28	14,83	16,41	15,02	3,08	1,52	·1,52	3,12
b.	16,13	8,90	18,92	26,01	12,65	17,39	—	—	—	—
c.	33,89	0,64	9,93	15,63	16,14	15,19	2,86	1,41	1,41	2,90
2a.	29,292	—	9,714	13,613	17,805	16,272	2,590	1,295	6,906	3,550
b.	8,16	38,60	8,10	12,01[1])	3,65	25,60	—	—	—	—
c.	27,52	2,67	9,48	18,37	16,64	16,75	2,38	1,19	6,36	3,27
3a.	34,50	—	26,64	8,50	1,17	3,67	13,37	—	—	5,62
b.	38,66	—	29,84	3,92	·1,81	4,11	14,98	—	—	6,35.

[1]) Einschliefslich 3,38 FeO.

Aufserdem : Cr_2O_3 in 1b. und 1c. Spur; in 2b. = 3,88; in 1c. = 0,27; Mn_2O_3 in 1a. und 1c. Spur; S in 1a. und 1c. Spur; in 2a. = 0,109; in 2c. = 0,10; unlöslicher Rückstand in 3a. = 11,11.

Summen : 2a. = 101,146; 3a. = 100,30; die übrigen = 100.

Spec. Gew. : 1. = 2,94 bis 3,10; 2. = 3,015; 3. = 2,57 bis 2,61.

H. Sommerlad (1) beschreibt als besondere Varietät der *Feldspathbasalte Hornblende führende*, die an vielen Punkten der Rhön und des Westerwaldes, einzelnen des Taunus und der Eifel vorkommen. Die Gesteine sind durch zahlreiche, meist abgerundete Hornblendekrystalle porphyrisch und mikroskopisch aus Plagioklas, Augit, Hornblende, Olivin und Magneteisen zusammengesetzt. Nephelin und Glasbasis kommen nur vereinzelt vor. Auf der Rhön bilden sie keine hohen Kuppen, sondern treten oft am Fufse der aus Feldspathbasalt zusammengesetzten Kegel auf. Wo sich, wie in der Rhön und im Westerwald, ihr Verhältnifs zu hornblendefreien Basalten beobachten läfst, sind sie älter als diese. Von ihnen zu trennen und den tertiären Pikritporphyren zuzuzählen sind die Gesteine von Naurod bei Wiesbaden und vom Beuelberg bei Kircheip, südöstlich vom Siebengebirge. Diese führen vereinzelte sehr grofse Hornblendekrystalle und bestehen nur aus Augit, Olivin und Magneteisen, mitunter Glasbasis, während Feldspath vollkommen fehlt.

1. bis 4. Hornblendebasalte : 1. Todtenköpfchen bei Gersfeld, Rhön; 2. Sparbrod, Rhön; 3. Kirschberg bei Rasdorf, Rhön; 4. Härtlingen, Westerwald. — 5. Feldspathfreier Basalt von Kircheip. — 6. Muscheliger *Augit* aus

(1) Jahrb. Min. Beilageband 2, 189.

dem Gesteine von Kircheip. — 7. Derselbe aus dem Gesteine von Naurod. — 8. *Bronzit* (?) aus einem blasigen Basalte von der Bilskuppe bei Maar unweit Lauterbach, Oberhessen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	42,68	9,42	11,55	7,23	10,09	13,15	2,71	1,16	1,06	99,05
2.	41,01	11,58	12,54	7,60	8,67	12,20	2,57	1,45	1,87	99,49
3.	42,92	10,54	19,20	6,68	4,55	11,35	2,80	1,36	1,70	101,10
4.	44,14	14,67	13,07	4,78	7,23	10,86	3,25	1,54	1,87	101,41
5.	42,24	8,66	7,45	8,36	12,27	11,76	4,02	1,08	3,71	99,55
6.	48,07	6,65	8,60	4,28	10,47	21,44	—	—	—	99,51
7.	48,49	6,91	9,20	4,17	11,81	20,57	—	—	—	101,15
8.	53,62	2,02	8,17	5,75	24,49	5,54	—	—	—	99,59.

Aufserdem an TiO_2 : 1. = 0,51; 2. = 0,48; 3. = 0,41; 4. = 1,34; 5. = 0,92.

An P_2O_5 : 1. = 1,29 (= 3,15 Apatit); 2. = 0,75 (= 1,83 Apatit); 3. = 0,95 (= 2,32 Apatit); 4. = 0,80 (= 1,96 Apatit); 5. = 0,89 (= 2,17 Apatit). — Spuren von Cl in Nr. 3 und 5.

Spec. Gewicht : 1. = 3,114; 2. = 3,024; 3. = 2,759; 4. = 2,797; 5. = 2,990.

F. Wurm und P. Zimmerhackel (1) fanden, dafs unter 80 *Basalten* aus der Gegend von Böhmisch Leipa 37 polarisch magnetisch waren. Aus dem Umstande, dafs nicht polare Stücke erst nach dem Glühen und rascher Abkühlung durch Bestreichen mit dem Magnete polarisch wurden, schliefsen Sie, dafs auch in der Natur rasche Abkühlung aus dem Schmelzflusse Bedingung für das Auftreten der Polarität sei. Zudem stammen alle polarisch magnetischen Stücke von der Oberfläche, aus der Tiefe entnommene Proben zeigten die Eigenschaft nicht. — R. Lepsius (2) publicirt die von H. Reinhardt ausgeführten Analysen eines *Basaltes* und eines *basaltischen Glases* :

1. *Basalt* von Mittlechtern bei Fürth, Odenwald . — 2. und 3. *Hydrotachylyt* vom Rofsberg bei Darmstadt, eine Zone um gefritteten, im Basalt eingeschlossenen Sandstein bildend; da der betreffende Basalt ein Nephelinbasalt ist, ist das Ueberwiegen des Kali über Natron auffallend.

(1) Im Ausz. Verh. geol. Reichsanst. 1882, 226. — (2) Separatabdruck aus Notizblatt des Vereins f. Erdkunde zu Darmstadt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	42,959	16,053	1,290	9,115	8,098	12,791	4,917	0,627	3,489	100,016 [1])
2.	52,092	16,054	0,748	3,060	3,430	4,707	0,687	4,780	14,592	100,150
3.	54,505	14,552	0,924	2,140	3,506	4,859	0,570	4,288	14,700	100,119 [2]).

1) Einschliefslich 0,782 Proc. SO_3. — 2) Einschliefslich 0,080 Proc. TiO_2 (in Nr. 2 Spur).

Spec. Gewicht : 1. = 2,9315; 2. = 2,1148; 3. = 1,9823.

R. Scharizer (1) bespricht den *Basalt* von Ottendorf, Oesterreichischschlesien, seine Verwitterungsproducte und Contacterscheinungen.

1. Frischer säulenförmiger Basalt. — 2. Zersetzter Basalt in Blöcken, Nr. 1 überlagernd. — 3. Kluftausfüllung aus Nr. 2. — 4. Bolartige Substanz aus Nr. 3 möglichst rein ausgelesen. — 5. Kalkige Kluftausfüllung aus Nr. 2; a. in kalter Essigsäure löslich, b. unlöslich. — 6. Grauwackensandstein, Einschlufs im Basalt. — 7. Contactzone des Sandsteinfragmentes gegen den Basalt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2
1.	39,590	12,250	10,148	4,694	14,125	14,504	0,760	1,892	0,567	0,891
2.	41,302	11,094	11,143	3,133	17,225	9,479	Spur	Spur	2,862	3,162
3.	15,165	2,870	6,838	—	38,868	1,595	—	—	4,135	30,085
4.	53,672	12,944	18,443	—	2,653	4,519	—	—	7,784	—
5a.	—	0,245	1,349	1,359 [1])	51,150	0,410	—	—	0,486	40,772
b.	2,222	0,582	0,679	—	0,201	0,204	—	—	—	—
6.	59,820	14,894	0,728	—	2,188	10,204	0,786 [2])		6,380	
7.	54,946	2,052	6,455	—	1,852	26,473	Spur		7,848	—

1) Mn_2O_3. — 2) Aus der Differenz bestimmt

Summen : 1. = 99,548 (einschliefslich 0,127 Cr_2O_3); 2. = 99,570 (einschliefslich 0,170 Cr_2O_3); 3. = 99,556; 4. = 100,015; 5. = 99,659; 6. = 100; 7. 99,621.

Spuren von MnO in Nr. 1, 2 und 6; von NiO in Nr. 1.

Nr. 1 wird als aus 13 Proc. Anorthit, 13 Proc. Nephelin, 19 Proc. Olivin, 44 Proc. Augit, 9 Proc. Magneteisen und 2 Proc. Kalkspath zusammengesetzt gedeutet; Nr. 2 auf 14 Proc. Anorthit, 7 Proc. Halloysit, 45 Proc. Augit, 11 Proc. Serpentin, 9 Proc. Magneteisen, 7 Proc. Hyalit uud 7 Proc. Kalkspath bezogen. In Nr. 4 werden 2 Theile noch unzersetzter Augit

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 32, 471.

und 3 Theile eines Silicats der Formel $(Al, Fe)_2Si_3O_9 + 2 H_2O$ vorausgesetzt.

C. Doelter (1) belegt ein olivinfreies, aus Augit, einer mit Nephelin chemisch identischen Glasmasse und etwas Magneteisen bestehendes Basaltgestein von den Capverdischen Inseln mit dem Namen *Pyroxenit*.

L. Ricciardi (2) begleitet eine Arbeit über neuere *Vesuvlaven* mit Sätzen über einzelne Bestandtheile der vulcanischen Producte. Nach Ihm besteht die Lava theils aus schon im Krater gebildeten Krystallen und amorpher Masse, welche bald in dieselben eindringt, bald dieselben umschliefst. Asche entsteht durch Entbindung der Wasserdämpfe aus der halbflüssigen Masse. Ammoniak bildet sich theils durch directe Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, theils aus der von der Lava eingehüllten organischen Substanz; Schwefelmetalle durch Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und den Metalloxyden der Lava; die Phosphorsäure ist vermuthlich als Calciumphosphat in der amorphen Substanz der Lava enthalten.

1. Lava von 1867 und 1868, bei Le Novelle gesammelt. — 2. Lava von der Crocella, 1871. — 3. Sand von der Crocella, 1872. — 4. Sand von 1872. — 5. Sand aus dem Fosso della Vetrana, 1872. — 6. Sand vom Krater, 1872. — 7. Asche vom 29. April 1872 gegen Ende der Eruption. — 8. Sand vom 30. April 1872 gegen Ende der Eruption. — 9. Lava von 1872. — 10. Lava von der Insel Bourbon, zum Vergleich analysirt. — 11. Lava vom 3. März 1881. — 12. Dieselbe von der Oberfläche des Stromes. — 13. Asche vom 25. Februar 1882. Der wässerige Auszug (3,13 Proc.) enthielt freie Salzsäure, Chlorammonium, Ammoniumsulfat, Thonerde, Eisen, Kalk, Magnesia, Kali, Natron (3).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3
1.	47,12	19,89	5,61	4,53	3,87	10,01	1,49	5,88	1,53	0,09
2.	48,25	18,53	4,85	5,34	3,74	9,98	2,03	6,18	1,52	0,08
3.	48,27	17,54	6,06	3,01	4,65	11,98	1,58	4,13	2,06	0,06
4.	47,63	15,11	6,07	3,34	4,66	15,70	1,18	3,87	1,65	0,05
5.	48,21	18,65	6,31	3,11	4,03	10,59	1,49	4,02	1,72	0,08
6.	47,22	16,21	8,41	3,09	4,69	10,41	1,77	4,35	2,65	0,08

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1882, 140. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 305. — (3) Diese Analyse auch Compt. rend. **94**, 1321.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3
7.	45,91	17,14	7,37	3,71	4,72	11,86	1,02	2,73	2,03	0,04
8.	47,52	16,95	6,75	4,82	5,58	9,61	1,38	3,67	2,14	0,07
9.	48,83	15,34	7,39	3,34	4,65	13,63	1,41	3,68	1,83	0,02
10.	48,59	19,58	4,38	4,56	3,12	9,12	2,15	6,27	2,04	0,15
11.	47,43	19,02	4,49	4,17	3,78	10,07	2,47	5,98	2,12	0,14
12.	48,62	19,08	3,93	4,41	3,74	10,03	2,19	6,07	2,01	0,13.
13.	47,84	18,67	4,38	5,07	3,77	9,42	2,04	5,64	1,83	0,17.

Aufserdem an Cl : 1. = 0,03; 2. = 0,06; 3. = 0,04; 4. = 0,06; 5. = 0,05; 6. = 0,02; 7. = 0,02; 8. = 0,05; 9. bis 12. Spuren; 13. = 1,32.

Glühverlust : 3. = 1,26; 4. = 1,61; 5. = 1,85; 6. = 1,30; 7. = 3,67; 8. = 1,60; 10. = 0,12; 11. = 0,31; 12. = 0,23.

Spuren von Mn in Nr. 1, von Mn und Cr in Nr. 2 und in Nr. 4 bis 13.

Summen : 1. = 100,85 (die Summirung ergiebt vielmehr 100,05. *F. N.*); 2. = 100,56; 3. = 100,64; 4. = 100,98; 5. = 100,11; 6. = 100,20; 7. = 100,22; 8. = 100,14; 9. = 100,12; 10. = 100,08; 11. = 99,98; 12. = 100,44; 13. = 100,15.

Spec. Gewicht : 2. = 2,68; 3. = 2,68; 4. = 2,74; 5. = 2,62; 6. = 2,71; 7. = 2,15; 8. = 2,73; 9. = 2,76; 11. = 2,72; 12. = 2,61, sämmtlich bei 20°.

L. Ricciardi (1) analysirte ferner die bimssteinähnlichen *Lapilli des Vesuv*, welche die Oberfläche des südlich vom Vesuv gelegenen Berges Sant' Angelo (1130 m) bis zu 2 m hoch bedecken und welche aus Glasmasse mit Leucit- und Augitkrystallen und Spuren von Glimmer und Eisenkies bestehen.

1. Bauschanalyse. — 2. Augit. — 3. Leucit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe	Sp. Gew.
1.	52,26	16,99	2,13	5,22	6,64	1,86	1,63	8,83	100,47[1])	1,218
2.	50,43	4,03	—	21,34[2])	12,87	11,21	—	—	99,88	3,42
3.	55,37	24,02	—	—	—	—	Spur	20,52	99,91	2,48.

[1]) Einschliefslich 0,94 Proc. P_2O_5, 0,22 Proc. SO_3, 0,42 Proc. Cl und 3,33 Proc. Glühverlust. — [2]) Mit Spur von Mn.

L. Ricciardi (2) untersuchte aufserdem sechs einzelne Lagen, welche sich an dem 18 m mächtigen Strome des *Aetna* vom Jahre 1669 bei Catania unterscheiden lassen und erhielt nennens-

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 130. — (2) Compt. rend. **94**, 1657; Gazz. chim. ital. **12**, 454.

werthe Differenzen nur in dem Verhältnisse der beiden Eisenoxyde. Unter dem Mikroskope lassen sich Augit, Labrador und Olivin unterscheiden.

1. Oberste schlackige Lage. — 2. und 3. Dichte poröse Lagen; Nr. 1 bis 3 sind etwa 3 m mächtig. — 4. Vollkommen dichte und nicht poröse Lage, 14 m mächtig. — 5. Von kleinen Poren durchsetzte Lage. — 6. Unterste, eine Lava vom Jahre 253 bedeckende Lage, der obersten ähnlich.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 [1]	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [2]
1.	49,54	0,68	16,58	10,71	2,41	12,30	4.70	0,66	1,68	0,11
2.	49,52	0,72	16,49	9,45	3,63	12,33	4,77	0,71	1,52	0,18
3.	49,81	0,66	16,24	7,76	4,52	12,39	4,03	0,63	1,72	0,19
4.	49,27	0,75	16,33	4,79	7,78	12,53	4,52	0,79	1,65	—
5.	49,18	0,81	16,01	7,67	5,47	12,71	4,71	0,62	1,57	0,06
6.	49,74	0,68	16,30	9,29	2,95	12,37	4,63	0,58	1,73	0,09

[1]) Manganhaltig. — [2]) Glühverlust.

Aufserdem an SO_3 in 1. = 0,06; 2. = 0,03; 3. = 0,08; 4. = 0,05; 5. = 0,07; 6. = 0,08. — An P_2O_5 in 1. = 1,19; 2. = 1,27; 3. = 1,28; 4. = 1,21; 5. = 1,26; 6. = 1,17.

Summen : 1. = 100,47; 2. = 100,62; 3. = 99,31; 4. = 99,67; 5. = 100,14; 6. = 100,24.

Spec. Gew. : 2. = 2,765; 3. = 2,766; 4. = 2,839; 5. = 2,810.

Spuren von CO_2, NH_3, Cr, Ni, Co.

Der Gehalt an Phosphorsäure, der sich für die obigen Proben im Mittel zu 1,23 Proc. herausstellt, schwankt an Stellen, die horizontal weiter auseinander liegen, für denselben Strom zwischen 1,53 und 3,47 Proc.

Derselbe (1) analysirte ferner *Aetnaasche* vom 23. Januar 1882. Der wässerige Auszug ergab freie Salz- und Schwefelsäure, Chloride und Sulfate, die Gesammtanalyse die Werthe :

SiO_2	SO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O + Na_2O	Cl	Summe
37,82	20,57	9,97	14,05	3,64	11,98	0,95 [1])	1,02	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Ferner Spuren von P_2O_5, Ti, Cr, Mn.

Unter dem Mikroskop liefsen sich Feldspath, Magneteisen und Glas nachweisen.

(1) Compt. rend. 94, 586; Gazz. chim. ital. 12, 57.

Aus J. Roth's (1) Arbeit über die Ponzainseln haben wir nur die von C. F. Rammelsberg ausgeführte Analyse eines unter dem Trachyt des Piano della Guardia auf Ponza anstehenden *Tuffes* zu reproduciren :

SiO_2	Al_2O_3[1]	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	X[2]	Summe
56,39	13,16	3,83	1,25	12,09[3]		13,28	100.

1) Und Eisen. — 2) Glühverlust. — 3) Aus der Differenz bestimmt.

C. Ochsenius (2) publicirt die von B. E. Brewster ausgeführten Analysen zweier kieselreicher dolomitischer Kalksteine von paläozoïschem Alter aus Utah :

	SiO_2	SiO_2[1]	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	CO_2	P_2O_5	H_2O	Summe
1.	54,198	—	8,814	2,583	3,224	16,003	12,641	—	1,988	99,451
2.	13,447	0,164	3,721		2,180	43,231	36,200	0,118	1,169[2]	100,230.

1) Löslich. — 2) Und organische Substanz.

E. Laufer (3) analysirte einen Kalkmergel, reich an Süſswasserschnecken, von Korbiskrug, südlich von Königswusterhausen, Provinz Brandenburg :

SiO_2[1]	SiO_2[2]	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	X[3]	H_2O	C
18,14	0,42	27,35[4]	1,62	1,74	1,05	37,19	0,97	8,65	2,87.

1) Als Quarz und Silicat. — 2) Löslich. — 3) Alkalien, aus der Differenz bestimmt. — 4) 62,16 Proc. $CaCO_3$ entsprechend.

L. Ricciardi (4) untersuchte *Mergel* von Rufoli bei Ogliara, Provinz Salerno. Es sind zwei Varietäten, welche in 0,5 m mächtigen Schichten, durch ein hartes Zwischenmittel von 2 bis 3 cm Mächtigkeit getrennt, vorkommen : eine gelbe, besonders zu Ziegeln geeignet, und eine blaue, aus der Geschirre zum Hausgebrauch dargestellt werden. Beide enthalten, aber die gelbe zahlreicher als die blaue, Rhizopoden.

1. Gelber Mergel. — 2. Blauer Mergel. — 3. Zwischenmittel. — 4. Ziegel, aus dem gelben Mergel dargestellt.

A. Nähere Bestandtheile. — B. Bauschanalysen.

(1) Berl. Acad. Sitzungsber. 1882, 623. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 294. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 202. — (4) Gazz. chim. ital. **12**, 11.

A.

	Thon[1])	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3 SO_3 P_2O_5 Cl	H_2O[2])	Summe	Sp. Gew.
1.	67,65	22,16	6,64	0,91	2,64	100	2,412
2.	67,11	20,65	2,51	5,39	4,34	100	2,491
3.	68,79	21,86	2,70	5,78	0,87	100	2,589.

1) In HCl unlöslich. — 2) Bei 120°.

B.

	SiO_2	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3[1])	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	42,87	14,61	15,61	4,96	0,81	3,33	13,85	0,07	0,16	2,64
2.	44,85	13,47	13,86	0,89	4,76	2,65	14,78	0,13	0,24	4,34
3.	48,84	13,07	16,13	5,42	—	1,72	13,68	0,04	0,07	0,87
4.	53,81	—	17,58	8,05	—	4,12	15,80	0,13	0,19	—.

1) Manganhaltig.

Ferner an SO_3 : 1. = 0,15; 2. = 0,23; 3. = 0,09; 4. = 0,12; an P_2O_5 : 1. = 0,36; 2. = 0,37; 3. = 0,19; 4. = 0,41.

Summen : 1. = 99,42; 2. = 100,67; 3. = 99,62; 4. = 100,21.

Spuren von Chlor.

R. Lepsius (1) publicirt die von H. Reinhardt ausgeführten Analysen von *Löfs* und *Diluvialsand* :

1. bis 6. Löfs : 1. Oberramstadt bei Darmstadt; 2. zwischen Heppenheim und Kirschhausen, Odenwald; 3. Lörzenbach bei Fürth, Odenwald; 4. Birkenau bei Weinheim, Odenwald; 5. Weisenau bei Mainz, Diluvialsand (Nr. 7) überlagernd; 6. Lehm aus der obersten, an Humus reichen Schicht von Nr. 5. — 7. Grauer, feiner Diluvialsand unter dem Löfs Nr. 5.

	SiO_2	CO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O[1])
1.	56,884	12,527	—	5,417	4,496	1,784	15,019	0,020	0,996	3,099
2.	56,731	12,381	0,079	10,579	0,474	2,370	13,807	0,297	0,800	2,576
3.	75,808	0,492	0,171	15,700	0,273	1,376	0,950	0,163	1,341	3,225
4.	56,124	13,214	0,111	11,086	0,846	2,628	13,659	0,025	0,916	1,401
5.	62,329	9,617	—	7,860	4,313	2,422	10,826	0,186	0,820	1,624
6.	58,700	10,506	0,278	8,056	0,640	1,236	15,833	0,081	0,420	4,012
7.	70,420	7,219	—	8,847	0,355	0,882	9,068	0,496	1,705	1,264.

1) Und organische Substanz.

Spuren von TiO_2 in Nr. 6, von MnO in Nr. 6 und 7.

Summen : 1. = 100,242; 2. = 100,094; 3. = 99,987 (einschliefslich 0,993 Proc. FeO); 4. = 100,010; 5. = 99,997; 6. = 99,950 (einschliefslich 0,193 Proc. FeO); 7. = 99,936 (einschliefslich 0,180 Proc. FeO).

(1) Separatabdruck aus Notizblatt des Vereins für Erdkunde zu Darmstadt.

Spec. Gew. : 1. = 2,558; 3. = 2,696; 4. = 2,5894; 5. = 2,89; 6. = 2,314; 7. = 2,44.

E. Tietze's (1) Arbeit über die geognostischen Verhältnisse der Gegend um Lemberg enthält folgende, von R. Lange ausgeführte *Löfs*analysen :

1. Kleparow; 2. Zoltance; 3. Wulka Siechowska, sämmtlich bei Lemberg.

	X [1]	Al_2O_3 Fe_2O_3	$CaCO_3$		$MgCO_3$		H_2O [2]	Summe
			CaO	CO_2	MgO	CO_2		
1.	85,80	2,75	4,00	3,14	0,64	0,70	2,97	100
2.	79,80	2,70	6,57	5,16	0,73	0,81	4,23	100
3.	71,70	2,62	11,28	8,86	1,06	1,17	3,31	100.

[1] In Salzsäure unlöslich. — [2] Und Verlust.

G. Klemm (2) liefert mikroskopische Untersuchungen verschiedener *Sandsteine*. — A. A. Young (3) beschreibt einen *Sandstein* (Potsdametage) aus Wisconsin, der fast nur aus Quarzkrystallen besteht, welche eine mehr oder weniger gesetzmäfsige helle Umrindung eines verschieden contourirten, etwas dunkleren Kernes bilden.

Emanationen.

Mallard und Le Châtelier (4) publiciren eine umfassende Arbeit über die Rolle, welche der Kohlenstaub bei den *Grubenexplosionen* spielt. Sie kommen zu dem Resultate, dafs derselbe an sich wenig gefährlich ist und nur bei einer Gasexplosion im Sinne einer Vermehrung der Gefahr wirken kann (5). J. Petitdidier und Ch. Lallemand (6) veröffentlichen eine Statistik der 1817 bis 1881 vorgekommenen Grubengasexplosionen.

G. vom Rath (7) berichtet über eine grofsartige *Schwefel-*

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **32**, 112. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 771. — (3) Sill. Am. J. [3] **23**, 257; **24**, 47. — (4) Ann. min. [8] **1**, 5. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1396. — (6) Ann. min. [8] **1**, 293 und **2**, 393. — (7) Jahrb. Min. 1882, **1**, 233.

wasserstoffexhalation, die nach Erderschütterungen im Meere bei Mesolungi in der Nacht vom 15. zum 16. December 1881 eintrat, eine Unmasse Fische tödtete und in der benachbarten Stadt Aitolikon Bleifarben und Silbergegenstände schwärzte. Er bringt die massenhafte Anhäufung von Fischresten in einzelnen Schichten mit ähnlichen Exhalationen in Verbindung.

Wasseruntersuchungen.

Boussingault (1) publicirt die Untersuchungen der von Civiale in den Alpen gesammelten Regen- und Schneeproben auf ihren *Gehalt an Salpetersäure* und *Ammoniak*.

1. bis 3. Grofser Bernhard; 1. Regenwasser; 2. Schneewasser; 3. Seewasser. — 4. Schneewasser (wie alle übrigen mit Ausnahme der Nr. 11), Mont Velan, östlich vom Grofsen Bernhard. — 5. Mer de glace, oberhalb der Quelle des Arveyron. — 6. Gorner Gletscher bei Zermatt. — 7. Aletschgletscher. — 8. Kaltwassergletscher am Fufse des Monte Leone (auf den sich die Höhenangabe bezieht). — 9. Piz Palü, Berninagruppe. — 10. Alp Comboé bei Aosta (mit Rücksicht auf den hohen Gehalt wird ausdrücklich betont, dafs beim Sammeln alle Vorsichtsmafsregeln beobachtet wurden). — 11. See Seven.

mg im l :

	N_2O_5	NH_3	Höhe	Jahr der Probeentnahme
1.	0,30	1,10	2600 m	1859
2.	0,05	Spur	2600 m	1859
3.	0,00	0,11	2600 m	1859
4.	0,00	0,10	3760 m	1859
5.	0,26	0,13	1350 m	1860
6.	0,00	0,00	2400 m	1861
7.	Spur	Spur	2200 m	1862
8.	0,00	0,00	3565 m	1863
9.	0,00	0,00	3000 m	1865
10.	0,66	0,30	2100 m	1866
11.	0,04	0,03	?	1866.

Bouquet de la Grye (2) stellt die Resultate der an

(1) Compt. rend. 95, 1121. — (2) Compt. rend. 94, 1063.

Bord des Schiffes „Travailleur“ ausgeführten Untersuchungen über die *Dichtigkeit des Meerwassers* in verschiedenen Tiefen und an verschiedenen Stellen *des atlantischen Oceans und des Mittelmeeres* zusammen. In der folgenden Tabelle sind nicht nur die durch directe Wägungen bestimmten Dichtigkeiten, sondern auch diejenigen Zahlen aufgenommen, die man aus dem Gehalt an Chlor berechnen kann, um die nahe Uebereinstimmung beider Methoden zu zeigen. Letztere Zahlen erhält man, wenn man das Gewicht des Chlors in einem Liter mit 16,7 (für 15°, mit 16,0 für 20°) multiplicirt, mit 10000 dividirt und als Constante 0,9944 addirt.

A. Datum der Beobachtung. — B. Nördliche Breite. — C. Oestliche (O) oder westliche (W) Länge von Paris. — D. Tiefe in Meter. — E. Dichtigkeit bei 15° durch directe Wägung bestimmt. — F. Dichtigkeit aus dem Chlorgehalt berechnet. — G. Chlorgehalt, g im l.

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
81. Juli 5.	42°52′	2°58′30″ O	0	1,02875	1,0298	20,93
			600	1,02926	1,0299	21,27
			1000	1,02953	1,0301	21,40
81. Juli 7.	Vor Nizza		300	1,02912	1,0295	21,00
			600	1,02955	1,0296	21,04
81. Juli 12.	43°15′	5° 1′ O	600	1,02964	1,0296	21,09
			1200	1,02948	1,0294	20,99
			1800	1,02972	1,0300	21,33
			2400[1])	1,02896	1,0292	20,85
81. Juli 26.	35°30′	5°12′ W	200	1,02855	1,0288	20,65
			400	1,02894	1,0292	20,85
81. August 7.	39°33′	12° 4′30″ W	1500	1,02795	1,0281	20,19
81. August 17.	44°48′30″	7° 1′30″ W	0	1,02718	1,0276	19,85
			500	1,02748	1,0276	19,83
			1000	1,02752	1,0277	19,92
			1500	1,02752	1,0277	19,90
			2000	1,02756	1,0276	19,87.

[1]) Den übrigen widersprechendes Resultat, vermuthlich auf einen Vertausch der Proben zurückzuführen.

An allgemeinen Resultaten ergiebt die Reihe höhere Dichtigkeit im mittelländischen Meere gegenüber dem atlantischen Ocean, Zunahme der Dichtigkeit mit der Tiefe und in gleicher Tiefe von West nach Ost im mittelländischen Meere. Ferner wird

gezeigt, dafs auch die Höhe des Oberflächenniveau's eine Function der Dichtigkeit ist, d. h. beide Gröfsen stehen im umgekehrten Verhältnifs. So läfst sich für die Rhonemündung ein um 0,72 m tieferes Meeresniveau berechnen, als das des Oceans, während aus directen Nivellirungen diese Differenz zu 0,85 m bestimmt wurde. — Derselbe (1) veröffentlicht ferner Seine Beobachtungen über *Salzgehalt und Dichte des Meerwassers*, die Er bei einer Reise zur Insel Campbell, südlich von Australien, anstellte. Die grofse Anzahl der Analysen von Proben aus dem *mittelländischen Meere*, dem *Suezcanal*, dem *rothen Meere*, dem *indischen* und dem *stillen Ocean* verbietet eine Reproduction.

L. Schmelck's (2) Beiträge zu den Resultaten der norwegischen *Nordsee*expedition erschienen wiederholt (3) in norwegischer und englischer Sprache, vervollständigt durch Analysen der *Meeresabsätze*, von denen wir die Mehrzahl reproduciren. Unterschieden wird :

I. *Grauer Thon*, in geringeren Tiefen allein entwickelt, in gröfseren die Unterlage der übrigen Arten bildend, besitzt einen wenig variabeln Gehalt (gegen 9 Proc.) an kohlensaurem Calcium, mitunter Quarz und Schalenreste führend; als alleinige Bildung tritt er in breiten Streifen an der norwegischen Küste, dann nordwestlich biegend an den südwestlichen Küsten der Bäreninsel und Spitzbergens auf, ferner östlich von Island (Nr. 1 und 2).

II. *Grüner Rhabdammina-Thon;* locale Bildung zwischen Nordnorwegen und der Bäreninsel und dieser und Spitzbergen, arm an Organismen, darunter namentlich die benennende Foraminifere (Nr. 3 und 4).

III. *Brauner Biloculina-Thon;* in Tiefen über 900 m, vom grauen Thon, wo die Ueberlagerung sich nachweisen läfst, scharf getrennt; weit verbreitet von den Shetlandsinseln und Färöern bis nach Spitzbergen; auf der Karte ist als schmaler Streifen zwischen ihm und dem grauen Thon noch der *Uebergangsthon* unterschieden, da die den Biloculina-Thon charakterisirenden Organismen sich nur allmählich zahlreicher einstellen; der Gehalt an kohlensaurem Calcium ist sehr wechselnd und steigt bis gegen 50 Proc., ist aber, wie eine besondere Karte zeigt, gesetzmäfsig vertheilt (Nr. 5 bis 13); mitunter stellen sich Knollen ein (Nr. 14), die als stark zersetzter Bimsstein gedeutet werden.

(1) Ann. chim. phys. [5] **25**, 433. — (2) Christiania 1882. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 1512.

IV. *Vulcanischer Sand* um Jan Mayen herum; Bruchstücke einer Olivin-führenden Basaltlava (Nr. 15).

		Nördl. Breite	Länge von Greenw.	Tiefe	Temp. in d. Tiefe
I.	1.	79°59′	5°40′ östlich	839 m	— 1,0°
	2.	70°28′	2°30′ „	3219 m	— 1,2°
II.	3.	70°56′	35°37′ „	157 m	— 1,9°
	4.	71°42′	37° 1′ „	271 m	— 1,4°
III.	5.	65°53′	7°18′ westlich	2127 m	— 1,1°
	6.	65°47′	3° 7′ „	3403 m	— 1,3°
	7.	70°39′	0° 0′ „	3045 m	— 1,2°
	8.	69° 2′	11°26′ „	1836 m	— 1,1°
	9.	68°21′	2° 5′ „	3667 m	— 1,4°
	10.	71°59′	11°40′ östlich	2030 m	— 1,3°
	11.	74° 1′	1°20′ westlich	3080 m	— 1,6°
	12.	75° 0′	10°27′ östlich	2440 m	— 1,3°
	13.	77°49′	0° 9′ westlich	2999 m	— 1,5°
IV.	15.	71° 6′	8°38′ westlich	474 m	— 1,0°

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO[1]	MgO	CaO	$CaCO_3$	P_2O_5	X[2]	Summe
I.	1.	66,71	17,58	3,78	2,98	1,24	0,28	4,02	Spur	4,13	100,72
	2.	55,12	18,09	7,17	3,06	4,35	1,20	4,27	Spur	5,59	98,85
II.	3.	86,22	2,73	0,36	2,48	1,00	2,20 [3]	2,54	Spur	1,85	99,38 [4]
	4.	74,90	9,58	2,97	2,05	2,91	0,20	0,50	Spur	5,49	98,60
III.	5.	25,02	11,01	4,33	1,14	1,43	1,08	52,82 [5]	Spur	2,71	99,49
	6.	30,09	10,00	5,17	0,88	0,80	2,52	45,80	Spur	4,62	99,88
	7.	41,07	12,85	6,83	1,61	3,23	0,61	29,93	Spur	4,91	100,54
	8.	24,17	7,76	4,42	0,79	0,60	0,98	54,64	0,22	5,08	98,66 [6]
	9.	32,33	13,52	7,24	0,92	1,94	0,42	41,18	Spur	2,35	99,90
	10.	39,80	19,52	5,48	1,26	1,68	0,92	27,09	Spur	5,27	101,02
	11.	57,82	19,44	7,73	1,28	2,26	0,15	5,68	Spur	4,83	99,19
	12.	57,47	15,90	7,26	1,19	3,30	1,08	12,20	Spur	2,48	100,88
	13.	45,71	16,61	6,52	1,25	2,05 [7]	0,12	23,66	Spur	4,56	100,48
	14.	40,45	14,14	26,15	—	1,38	—	—	—	14,46	96,58 [8]
IV.	15.	48,15 [9]	23,14	9,28	3,77	3,23	3,27 [10]	Spur	Spur	2,28	98,07 [8]

[1]) Gehalt des in Salzsäure löslichen Antheils, im unlöslichen wurde FeO nicht bestimmt — [2]) Glühverlust. — [3]) $MgCO_3$. — [4]) Aus den analytischen Belegen zusammengestellt, da die im Original gegebene Zusammenstellung mit mehrfachen Fehlern behaftet ist. F. N. — [5]) Im Original steht fälschlich 58,82. F. N. — [6]) Im Original steht fälschlich 98,76. F. N. — [7]) Im Original steht fälschlich 2,02. F. N. — [8]) Der Verlust ist vermuthlich auf Manganoxyde zu beziehen, die qualitativ in gröfserer Menge nachgewiesen wurden; Spuren von Mangan enthalten alle untersuchten Proben. — [9]) Im Original steht fälschlich 48,13. F. N. — [10]) Im Original steht fälschlich 3,17. F. N.

R. Godeffroy (1) analysirte das Wasser des *Gmundener Sees*. Da Gesammtrückstand und organische Substanz für Proben, an vier verschiedenen Stellen entnommen, gleiche Werthe ergaben, so wurde nur eine derselben aus der Mitte des Sees vollständig analysirt.

1. Seewasser am Einflusse der Traun. — 2. Am Ausflusse der Traun. — 3. Vom Ufer am Traunstein. — 4. Aus der Mitte des Sees.

In 100 000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.
Gesammtrückstand	14,65	14,928	14,81	15,002
Organische Substanz	5,2	5,303	5,28	5,200

Nr. 4 ergab :

A. die kohlensauren Salze als einfache, B. als Dicarbonate gerechnet :

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	Na_2SO_4	NaCl	Al_2O_3 [1])	SiO_2	X [2])
A.	6,393	1,806	0,595	0,593	0,399	0,100	0,030	5,200
B.	9,205	2,752	0,595	0,593	0,399	0,100	0,030	5,200

1) Und Fe_2O_3. — 2) Organische Substanz.

Summe : A. = 15,116 (direct bestimmt = 15,002); B. = 18,874. — Spec. Gewicht = 1,00005.

P. Spica (2) giebt die Analyse zweier Proben des Wassers aus dem *See Derkol bei Constantinopel*. Eine Erklärung über die Differenzen der beiden Analysen ist der Notiz nicht beigegeben :

g im Liter :

	SO_3	N_2O_5	SiO_2	CO_2 [1])	CO_2 [2])	MgO
1.	0,03879	0,00082	0,00640	0,016788	0,0916	0,046847
2.	0,096236	0,000050	0,009400	0,038173	0,07438	0,098018

	CaO	Na_2O	Cl	X [3])	Y [4])
1.	0,062720	0,260000	0,39868	0,072680	0,8144
2.	0,084000	0,619146	0,843353	0,068730	1,628

1) Gebunden. — 2) Halbgebunden und frei. — 3) Organische Substanz. — 4) Rückstand bei 180° getrocknet.

Außerdem Spuren von Al_2O_3, Fe_2O_3 und K_2O.

(1) Separatabdruck aus Zeitschr. des allgem. österr. Apothekervereins. — (2) Im Ausz. Gazz. chim. ital. **12**, 555.

Nach C. Schmidt (1) enthält ein im *Onegasee* un 61°51′ nördlicher Breite und 34°48′ östlicher Länge von Gree wich geschöpftes Wasser :

g in 1 000 000 g (1 cbm) :

Rb_2SO_4	K_2SO_4	KCl	NaCl	$NaNO_3$	CaP_2O_6	CaC_2O_5
0,083	4,738	4,887	7,524	2,772	0,243	15,552.

MgC_2O_5	FeC_2O_5	Na_2O [1]	$(H_4N)_2O$ [1]	MgO [1]	SiO_2	Summe	X [2]
13,264	0,422	3,852	0,402	1,492	5,186	60,417	22,645.

[1]) An organische Säuren gebunden. — [2]) Organische Substanzen.

C. Schmidt (2) analysirte ferner das Wasser des 183 km la gen, 60 km breiten, am Südabhange des Alataugebirges un 42°9′ bis 42°44′ nördlicher Breite und 76°18′ bis 78°21′ östlicl Länge von Greenwich gelegenen *Issyk-Kul-Sees*.

g in 1 000 000 g (1 cbm) :

K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgC_2O_5	FeP_2O_8	SiO_2	Sum
147,7	1296,2	114,9	1201,1	748,0	1,1	94,9	0,8	2,2	360

Spec. Gewicht = 1,008507.

C. Schmidt (3) wiederholte (4) außerdem die Analy des Wassers des *Kukunorsees*, diesmal unter dicker Eisdecl 3,2 km vom Ufer geschöpft.

In 1000 Theilen :

Rb_2SO_4	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	NH_4Cl
0,0075	0,2444	2,9225	7,0145	0,0003
$CaCl_2$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	CaP_2O_6	MgC_2O_5
0,0094	1,5328	0,0056	0,0032	1,8369
FeC_2O_5	SiO_2	Summe	CO_2 [1])	Spec. Gewicht
0,0060	0,0106	13,5937	0,2407	1,01061.

[1]) Frei. — Spur von Borsäure.

Als wahrscheinlichste Ursache des bedeutenden Unterschie dieser Analysenwerthe (Verlust an Kalk und Kali, Vermehru

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 242; Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 9 — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 234; Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 878. (3) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 1; Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 44. (4) Vgl. JB. f. 1877, 1375.

an Magnesia) gegenüber den früher gewonnenen Resultaten, deren Untersuchungsobject ein im Herbste geschöpftes Wasser war, wird eine während des Winters gesteigerte Wechselwirkung der Kalium- und Calciumsalze mit dem Thonschlamm des Seegrundes angesehen, während im Sommer und Herbst die ungefrorenen Zuflüsse mehr Kalium und Calcium zuführen.

Derselbe (1) fand ferner im Wasser des *Salzsees von Iletzk*, 51°21′ nördlicher Breite, 53°22′ östlicher Länge von Greenwich, Gouvérnement Orenburg :

A. am 2. Januar 1879, B. am 24. Januar 1879, a. an der Oberfläche, b. in 1 m Tiefe geschöpft.

In 1000 Theilen :

	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	Summe	Spec. Gew.
Aa.	0,0018	1,0516	141,0448	1,4472	0,6205	0,0089	144,1748	1,10905
b.	0,0020	1,0914	146,4725	1,5141	0,6284	0,0091	149,7175	1,11314
Ba.	0,0020	1,0302	160,5983	1,3267	0,3816	0,0100	163,3488	1,12319
b.	0,0020	1,1025	160,7855	1,3849	0,3951	0,0099	163,6799	1,12345.

Derselbe (2) analysirte auch das Wasser des *Barchatow Bittersees*, 320 km südwestlich von Barnaul, Gouvernement Tomsk, unter 52°46′ bis 53°7′ nördlicher Breite und 79°25′ bis 70°50′ östlicher Länge von Greenwich gelegen.

In 1000 Theilen :

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaHS	NaCl	$MgCl_2$	$MgBr_2$	Summe	Spec. Gew.
0,0779	3,9211	0,1167	6,1102	3,0683	0,0162	13,3104	1,11022.

Das den Uferschlamm in Krusten und grofsen Würfelaggregaten überziehende Salz besteht aus :

NaCl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Thon	H_2O [1]	Summe
92,452	1,275	2,745	1,878	1,650	100.

1) Bei 120°.

Der lufttrockene Uferschlamm enthält :

X [1]	Y [2]	$Ca_2P_2O_8$	$CaCO_3$	H_2O [3]	H_2O [4]	Summe
10,080	66,959	0,188	6,289	9,503	6,981	100.

1) In Wasser lösliche Salze. — 2) Silicate und Quarzsand. — 3) Bei 120°. — 4) Hydratwasser und Pflanzenreste.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 26, 217; Russ. Zeitschr. Pharm. 21, 337. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 26, 228; Russ. Zeitschr. Pharm. 21, 855.

X enthält des Näheren :

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	$MgCl_2$	$MgBr_2$	Summe
0,240	3,324	4,159	2,345	0,012	10,080.

Y besteht aus a. in zweiprocentiger Salzsäure löslich, b. unlöslich :

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Summe
a.	0,111	0,109	0,029	1,442	0,042	1,205	0,548	2,457	5,938
b.	1,529	1,298	0,089	0,689	—	1,527	12,953	42,936 [1])	61,021.

[1]) Hiervon 8,362 durch heifse Schwefelsäure abscheidbar, 23,448 in zehnprocentiger Flufssäure löslich, 11,126 unlöslich.

L. Dieulafait (1) wies im Wasser des *Todten Meeres* *Lithion* und *Borsäure* in ziemlicher Menge nach, woraus Er schliefst, dafs dasselbe früher ein mit normalem Meerwasser gefüllter Meerestheil gewesen sei, dessen Wasser nach der Unterbrechung der Communication starker Verdunstung unterlegen sei. — Derselbe (2) bespricht in einer ausführlicheren Arbeit die weite Verbreitung der Borsäure, deren Existenz in den Sedimentgesteinen Er auf Niederschläge der Meere früherer geologischer Perioden zurückführt.

W. H. Ellis (3) giebt während eines Halbjahres monatlich ausgeführte Partialanalysen des Wassers des *Ontariosees*, welches als Trinkwasser für die Stadt Toronto, Canada, dient. Obgleich die Stadt an einer Bucht liegt, die durch eine Sandbank fast ganz geschlossen ist und obgleich der Bucht alle Abwässer zugeführt werden, ist das Wasser, welches am inneren Ufer der Sandbank dem See entnommen wird, doch nicht auffallend reich an organischer Substanz.

C. Ochsenius (4) publicirte ältere und neuere Analysen des Wassers des *grofsen Salzsees*, Utah und einer Anzahl Absätze aus demselben.

1. bis 4. Wasserproben aus dem grofsen Salzsee : 1. von Stansbury 1850 geschöpft; 2. von Cl. King Sommer 1869 bei Black Rock geschöpft und von O. D. Allen untersucht; 3. von Smart 1877 geschöpft; 4. von C. Ochsenius am 16. April 1879 geschöpft und von E. von Cochenhausen

(1) Compt. rend. 94, 1852. — (2) Ann. chim. phys. [5] 25, 145. — (3) Anal. 1882, 77. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 34, 357.

analysirt. — 5. Aus dem Wasser in Salzgärten dargestelltes Salz, von Th. Dietrich analysirt. — 6. Strandsalz zwischen Salt Lake City und Black Rock Point. — 7 bis 12. Incrustationen aus dem Great Dessert, westlich von dem grofsen Salzsee, von R. W. Woodward analysirt : 7. und 8. von der Oberfläche, 9. und 10. aus dem Boden 0,6 m tief von derselben Localität; 11. und 12. von einem andern Punkte der Wüste.

	NaCl	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCO_3$	Summe
1.	90,072	—	Spur	1,124	8,179	—	—	—	99,375
2.	84,29	3,06	—	3,88	—	0,58	7,71	—	100 [1])
3.	85,089	—	—	6,118	—	0,531	8,145	0,117	100
4.	84,377	3,022	—	3,936	—	0,706	7,959	—	100
5.	98,961	—	—	0,158	—	0,219	0,152	—	100,081 [2])
6.	71,24	0,87	12,02	8,67	—	6,07	—	—	100,47 [3])
7.	99,37	—	—	—	—	0,24	—	—	99,61
8.	99,68	—	—	—	—	0,22	—	—	99,90
9.	16,10	—	—	3,16	—	75,85	1,49	—	96,60
10.	17,71	—	—	3,00	—	74,93	2,01	—	97,65
11.	86,61	—	—	—	1,31	9,32	1,71	—	98,95
12.	86,38	—	—	—	1,05	9,11	1,90	—	98,39.

[1]) Einschliefslich 0,48 Proc. Chlorüberschufs. — [2]) Einschliefslich 0,012 Proc. Unlösliches und 0,578 Proc. H_2O. — [3]) Einschliefslich 1,60 Proc. Natronüberschufs.

Aufserdem in 2. Spuren von Li, Br und B; in 4. Spuren von Al_2O_3, Fe, B, Ba, während J, Br und Li nicht nachgewiesen werden konnten; starker Geruch nach H_2S; in 5. Spur von Li, während K, J und Br nicht nachgewiesen werden konnten.

Summe der festen Bestandtheile der Wasserproben in Procenten : 1. = 22,42; 2. = 14,83; 3. = 13,79; 4. = 15,67.

Spec. Gewicht der Wasserproben : 1. = 1,170; 4. = 1,107.

W. Demel (1) constatirt einen Fall von Verunreinigung des *Oder*wassers durch Abwässer einer Zuckerfabrik in Oesterreich-schlesien.

Aillaud (2) begutachtete das Wasser des Oberlaufes des *Rio Grande*, welcher zur Wasserversorgung der Stadt Panama verwendet werden soll. Er fand :

g im l :

$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$CaSO_4$	$Al_2S_3O_{12}$	NaCl	KCl	$CaFl_2$	SiO_2	X [1])
0,032	0,015	0,009	0,011	0,007	0,020	0,016	0,019	0,051	0,003.

[1]) Organische Substanz.

(1) Separatabdruck aus Ber. d. österr. Ges. zur Förderung der chemischen Industrie. — (2) Compt. rend. 95, 104.

Summe = 0,182. — Außerdem Spuren von $MnCO_3$, $MgSO_4$ und einer größeren Menge des Eindampfungsrückstandes nachweisbar — Ruth

Temperatur des Wassers 28° bei 27° Lufttemperatur.

R. Fresenius (1) analysirte den *Oberbrunnen zu Salzb* Schlesien.

A. die Carbonate als einfache, B. als Dicarbonate gerechnet.

g in 1000 g :

	A.	
(Doppelt)-kohlensaures Natron	1,521213	2,[illegible]
„ „ Lithion	0,008180	0,[illegible]
„ „ Ammon	0,000458	0,[illegible]
Schwefelsaures Natron	0,459389	0,[illegible]
„ Kali	0,052829	0,[illegible]
Salpetersaures Natron	0,006000	0,[illegible]
Phosphorsaures Natron	0,000064	0,[illegible]
Chlornatrium	0,176658	0,1[illegible]
Bromnatrium	0,000782	0,[illegible]
Jodnatrium	0,000005	0,[illegible]
(Doppelt)-kohlens. Kalk	0,304345	0,[illegible]
„ „ Strontian	0,003405	0,[illegible]
„ „ Magnesia	0,311065	0,[illegible]
„ „ Eisenoxydul	0,004137	0,[illegible]
„ „ Manganoxydul	0,000619	0,[illegible]
Kieselsäure	0,030750	0,[illegible]
Summe der festen Bestandtheile	2,879899	3,[illegible]
Halbgebundene Kohlensäure	0,935715	
Freie Kohlensäure	1,876571	1,[illegible]
Gesammtsumme	5,692185	5,[illegible]

Außerdem Spuren von Bor, Baryum und Aluminium.

Der Kohlensäuregehalt auf Volumina bei Quellentemperatur und 7 Druck berechnet, ergiebt für freie Kohlensäure 985,11 ccm, für frei halbgebundene Kohlensäure 1476,32 ccm in 1000 ccm Wasser. — Q temperatur 14° bei 8,5°. — Spec. Gew. = 1,00367 bei 22,5°.

Das Wasser liefert in den Flaschen nach langem Liegen, im Ablaufrohre einen unbedeutenden Absatz von Eisen Ein Vergleich mit der von Valentiner (2) 1866 ausgefü

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 310. — (2) Vgl. JB. f. 1866, 994.

Analyse ergiebt nur für schwefelsaures Kali eine bedeutendere **Differenz** : 0,0268 (Valentiner) gegen 0,052829 (Fresenius).

R. Bensemann (1) fand in einer *Soolquelle* in *Kammin*, Pommern :

In 100 Theilen :

$CaSO_4$	$MgBr_2$	MgJ_2	$CaCl_2$	KCl	NaCl	LiCl	$MgCl_2$
0,2070	0,0350	0,0006	1,4588	0,1574	29,0046	0,0050	0,5584
$Ca_3P_2O_8$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	SiO_2	Al_2O_3	Summe
0,0020	0,1754	0,2019	0,0241	0,0064	0,0065	0,0026	31,8407.

Aufserdem etwas H_2S und CO_2, sowie Spuren von Sr.

H. Fleck (2) analysirte ein durch hohen Gehalt an Eisen und Mangan ausgezeichnetes Quellwasser von *Gruben* bei Scharfenberg unweit Meifsen, Sachsen.

g im l :

$CaSO_4$	CaC_2O_5	ZnC_2O_5	$Cu_2C_2O_5$	FeC_2O_5	MnC_2O_5	BaC_2O_5	SrC_2O_5		
1,4545	1,0115	0,0081	0,0004	0,1751	0,0865	0,0011	0,0116		
MgC_2O_5	$NH_4C_2O_5$	$MgCl_2$	KCl	NaCl	Na_2SiO_3	SiO_2	X[1])	Sp. Gew.	Temp.
0,0690	0,0015	0,2345	0,0282	0,2767	0,0305	0,0101	2,3053	1,0022[2])	9,5[3]).

1) Verdampfungsrückstand. — 2) Bei 15°. — 3) Bei 11,4° Lufttemperatur.

Aufserdem Spuren von Co und Li.

J. Winckelmann (3) untersuchte das Wasser der neuen *Augsburger* Leitung, die das Grundwasser eines Waldcomplexes des Lechfeldes der Stadt zuführt :

In 1000 Theilen :

CO_2	Cl	SO_3	SiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3	Na_2O	CaO	
0,0756	0,0035	0,0167	0,0090	0,0031	0,0995	
MgO	X[1])	N_2O_5	Summe	O[2])	Rest	Y[3])
0,0320	0,0140	0,0033	0,2567	0,0080	0,2487	0,2560.

1) Organische Substanz. — 2) Aequivalent für Chlor. — 3) Direct bestimmter Rückstand.

E. Egger (4) analysirte die Schwefelquelle zu *Seon*, Oberbayern. Das ursprünglich klare Wasser trübt sich an der Luft rasch durch Ausscheiden von Schwefel und Eisenoxyd.

(1) Im Ausz. Chem. Centr. 1882, 186. — (2) Ber. 1882, 2931. — (3) Separatabdruck. — (4) Im Ausz. Chem. Centr. 1882, 187.

A. die Carbonate als einfache, B. als Dicarbonate berechnet.

g im l:

	A.	
Kaliumsulfat	0,0073	0,
Chlorkalium	0,0045	0,
Chlornatrium	0,7603	0,
Natriumdicarbonat	0,0919	0,
Strontiumdicarbonat	0,0199	0,
Aluminiumphosphat	0,0018	0,
Calciumphosphat	0,0028	0,
Calciumdicarbonat	0,2244	0,
Magnesiumdicarbonat	0,0493	0,
Ferrodicarbonat	0,0045	0,
Manganodicarbonat	0,0024	0,
Kieselsäure	0,0172	0,
Organische Substanz	0,0180	0,
Summe der festen Bestandtheile	1,2043	1,
Halbgebundene Kohlensäure	0,1711	
Freie Kohlensäure	0,0917	0,
Schwefelwasserstoff	0,0005	0,
Gesammtsumme	1,4676	1,

Auf Volumina berechnet giebt dies 47,78 ccm freie, 89,16 ccm ha bundene Kohlensäure und 0,336 ccm Schwefelwasserstoff im l bei (temperatur und 760 mm Druck. Temperatur der Quelle = 6,8° bei Lufttemperatur. Spec. Gew. = 1,00102 bei 15°.

Eine von R. Bunsen (1) 1881 ausgeführte Analyse *Hauptstollenquelle zu Baden-Baden* wird seitens der Bade waltung publicirt:

In 10 000 Theilen:

FeC_2O_5	MnC_2O_5	MgC_2O_5	CaC_2O_5	$SrSO_4$	$CaSO_4$	K
0,0053	0,0185	0,0293	1,6847	0,0452	2,1154	1,3

NaCl	$CaCl_2$	LiCl	CsCl	$MgCl_2$	$MgBr_2$	$Ca_3P_2O_8$
20,1474	0,2109	0,5867	0,0184	0,1073	0,0536	0,0025

$Ca_3As_2O_8$	SiO_2	CO_2	Summe
0,0070	1,2734	0,1731	27,7491.

Spuren von H, N, Cl, Sn und organischer Substanz.

(1) Separatabdruck.

L. Dieulafait (1) wies im Mineralwasser von *Schinznach*, Canton Aargau, Schweiz, Lithium, Strontium und Bor spectralanalytisch nach.

R. Godeffroy (2) analysirte das Wasser des *Heiligen Brunnens in Gmunden* :

In 100 000 Theilen :

A. die kohlensauren Salze als einfache, B. als Dicarbonate berechnet :

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Na_2CO_3	$CaSO_4$	NaCl	$Ca_2P_2O_8$	SiO_2	Summe	X[1])
A.	19,39	2,94	5,632	1,197	0,151	1,07	0,03	30,410	30,700
B.	27,92	4,48	7,97	1,197	0,151	1,07	0,03	42,818	—

1) Direct bestimmter Rückstand.

Spuren von $FeCO_3$ und KCl. — Spec. Gew. = 1,00032.

Nach Demselben (3) enthält das Wasser des Bades *St. Johann im Pongau* :

In 100 000 Theilen :

A. Die kohlensauren Salze als einfache, B. als Dicarbonate berechnet :

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	NaCl	P_2O_5[1])	SiO_2	Summe
A.	14,40	1,43	0,80	1,39	1,97	2,56	0,04	0,61	23,20
B.	20,73	2,18	0,80	1,39	1,97	2,56	0,04	0,61	30,28.

1) Und Al_2O_3.

Direct bestimmter Rückstand = 23,11. — Spec. Gew. = 1,0003.

M. Buchner (4) analysirte das Wasser des *Lindenbrunnens* in *Zlatten* bei Pernegg, Steiermark.

In 10 000 Theilen :

K_2SO^4	Na_2SO_4	NaCl	$NaNO_3$	$Na_2H_2C_2O_6$	$CaH_2C_2O_6$
1,8959	0,0797	6,6770	0,0817	16,9940	5,9961

$MgH_2C_2O_6$	$FeH_2C_2O_6$	Al_2O_3 P_2O_5	SiO_2	Summe
6,1208	0,0395	0,0249	0,3580	38,2676.

Freie Kohlensäure 9,6880 Thle. in 10 000 Thlen. Wasser oder 0,4886 Vol. auf 1 Vol. Wasser.

Rückstand als Sulfate direct bestimmt in 1 Liter = 3,8920 g, berechnet = 3,9029.

Temp. der Quelle = 4,4° bei 5° Lufttemperatur.

Spec. Gew. = 1,00370 bei 13,3°.

(1) Compt. rend. **95**, 999. — (2) Separatabdruck aus Zeitschr. des allgem. österr. Apothekervereins. — (3) Separatabdruck aus Zeitschr. des allgem. österr. Apothekervereins. — (4) Im Ausz. Chem. Centr. 1881, 567.

E. Ludwig (1) untersuchte das aus dem *Karlsbader* Quellwasser gewonnene *Sprudelsalz* und machte Vorschläge zu einer neuen Methode der Darstellung desselben.

F. Becke (2) beschrieb *Schwerspath*krystalle, die offenbar als Absatz der *Teplitzer Quelle* gebildet, bei Schachtarbeiten im Quellgebilde, in einem durch frisch gebildeten Hornstein verkitteten Porphyrgrus eingebettet, aufgefunden wurden. Sie sind 0,5 bis 4 cm grofs und zeigen die Combination $\infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . \infty \breve{P} 2 . P . \breve{P} 2 . 4 \breve{P} 4 . 2 \breve{P} 2 . \infty \bar{P} \infty . 0 P$. Die Flächen sind rauh durch Riefen parallel der Kante $\bar{P} \infty : \infty \breve{P} \infty$, wohl durch Anätzung entstanden.

W. F. Gintl (3) untersuchte die Wässer zweier in der Gemeinde *Langenbruck*, etwa 1 km von *Franzensbad* neu gefafster Quellen, die als *Westliche* (Nr. 1) und als *Oestliche* (Nr. 2) unterschieden werden.

In 10 000 Theilen :

A. die kohlensauren Salze als einfache, B. als Dicarbonate berechnet :

	1.		2.	
	A.	B.	A.	B.
Schwefelsaures Kali	0,3604	0,3604	0,4951	0,4951
„ Natron	8,3536	8,3536	9,3224	9,3224
Chlornatrium	3,2763	3,2763	3,6698	3,6698
(Doppelt)-kohlensaures Natron	2,0680	2,9264	1,3133	1,8584
„ „ Lithion	0,0182	0,0290	0,0167	0,0266
„ „ Eisenoxydul	0,2829	0,3902	0,3244	0,4474
„ „ Manganoxydul	0,0242	0,0334	0,0336	0,0464
(Doppelt)-kohlensaurer Kalk	1,0127	1,4583	1,0859	1,5677
„ kohlensaure Magnesia	0,2998	0,4568	0,4458	0,6793
Basisch-phosphorsaure Thonerde	0,0744	0,0744	0,1019	0,1019
Kieselsäure	0,7359	0,7359	0,7912	0,7912
Halbgebundene Kohlensäure	1,5883	—	1,4021	—
Freie Kohlensäure	25,1221	25,1221	25,1666	25,1666
Schwefelwasserstoff	0,0043	0,0043	0,0053	0,0053
Gesammtrückstand bei 180°	16,7088	—	18,2960	—
Quelltemperatur	10,5°		10,5°.	

(1) Separatabdruck aus Wiener Medicin. Blätter. — (2) Min. petr. Mitth. [2] 5, 82; im Ausz. Verh. geol. Reichsanst. 1882, 333. — (3) Separatabdruck.

In beiden Quellen Spuren von Arsen, Ammoniak, salpetriger Säure, Salpetersäure und organischer Substanz.

Auf Volumina berechnet ergiebt die freie Kohlensäure in ccm bei 0° und 760 mm Druck : 1. = 12743,2; 2. = 12727,1.

W. Demel (1) lieferte von 15 Brunnenwässern der Stadt *Troppau* theils vollständige, theils partielle Analysen, welche sämmtlich die betreffenden Wässer als sehr unreine charakterisiren.

A. W. Scherfel (2) veröffentlichte Partialanalysen der *Szontagh-* (A), *Petrarca-* (B) und *Johannesquelle* (C) zu *Neu-Schmecks*, Ungarn :

In 100 000 Theilen :

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	Gesammtrückstand	CO_2	Spec. Gew.	Temp.
A.	0,57500	0,19090	1,30000	3,2750	5,9808	1,00049	6,2°
B.	—	—	—	3,3250	6,4227	1,00049	6,2°
C.	—	—	—	3,6000	5,4129	1,00059	6,2°.

A. ist 993,1 m, B. 952 m und C. 967,6 m über dem Meere gelegen.

Meurgey (3) analysirte Wasser aus einer Kohlengrube zu *Saint Jean Bonnefond* bei Saint Etienne, Departement Loire :

g im l :

Al_2O_3	CaO	MnO	Na_2O	SO_3	Cl	SiO_2	H_2O [1])	X [2])	Summe
0,640	0,440	0,135	0,010	2,830 [3])	0,015	0,040	0,950	0,140	5,200.

[1]) Gebunden. — [2]) Verlust und unbestimmte Stoffe. — [3]) Hiervon 0,257 frei.

Derselbe (4) fand im Sauerwasser von *Sauxillanges* bei *Issoire*, Departement Puy de Dome :

g im l :

$Na_2C_2O_5$	MgC_2O_5	FeC_2O_5	CaC_2O_5	K_2SO_4	NaCl	CO_2 [1])	X [2])
2,545	0,230	0,167	0,314	0,066	0,065	0,915	3,387.

[1]) Frei. — [2]) Trockenrückstand.

L. Dieulafait (5) wies *Lithium* und *Strontium* spectralanalytisch im Mineralwasser von *Contrexeville*, Departement Vosges, nach.

(1) Separatabdruck. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 817. — (3) Ann. min. [8] **2**, 77. — (4) Ann. min. [8] **2**, 79. — (5) Compt. rend. **95**, 999.

Nach Fr. Laur (1) wurde in der Ebene von *Forez*, Departement Loire, in einer Tiefe von 502 m eine heifse Quelle erbohrt, welche in unregelmäfsigen Zwischenräumen 20 Minuten lang eine aus Kohlensäure und Wasser gemengte Säule 26 m hoch über die Ausflufsmündung der 0,21 m weiten Röhre emporstöfst.

Die Zeitschrift „The Analyst" (2) publicirt monatliche Zusammenstellungen von Partialanalysen des Wassers aller *englischen Wasserleitungen*, soweit dieselben der chemischen Controle unterliegen.

J. C. Thresh (3) analysirte das Mineralwasser von *Buxton*, England.

A. Originalzahlen : Grains in der Gallone; B. umgerechnet : g in 10 l.

	CaC_2O_5	MgC_2O_5	FeC_2O_5	MnC_2O_5	$BaSO_4$	$CaSO_4$	K_2SO_4	Na_2SO_4	$NaNO_3$	$CaCl_2$
A.	14,01	6,02	0,03	0,03	0,05	0,26	0,62	0,84	0,03	0,02
B.	2,001	0,860	0,004	0,004	0,007	0,037	0,089	0,120	0,004	0,003.

	NaCl	$MgCl_2$	SiO_2	X [1]	CO_2	N	Summe	Temperatur
A.	3,10	0,95	0,95	0,02	0,20	0,19	27,32	81,5° Fahrenheit
B.	0,443	0,136	0,136	0,003	0,029	0,027	3,903	27,5° Celsius.

[1]) Organische Substanz. — Spuren von Li, Sr, Pb, P_2O_5, NH_3.

An gelösten Gasen enthält das Wasser 6,1 Kubikzoll N (220 ccm in 10 l) und 4,1 Kubikzoll CO_2 (148 ccm in 10 l) in der Gallone von der procentlichen Zusammensetzung, welche unter Nr. 1. gegeben ist. Nr. 2. bezieht sich auf das der Quelle frei entströmende Gas, wenn es schnell von der Berührung mit Wasser befreit wurde; Nr. 3. auf solches, welches längere Zeit über Wasser aufbewahrt, durch die Verschiedenheit der Löslichkeitsverhältnisse der beiden Gase in seiner ursprünglichen Zusammensetzung alterirt ist.

	1.	2.	3.
N	59,78	99,12	98,63
CO_2	40,22	0,88	1,37.

Einen interessanten Theil der Arbeit bildet die Discussion der älteren Analysen (älteste aus dem Jahre 1733) und der Nachweis, dafs die von Playfair und Muspratt (4) herrührenden Angaben eines geradezu unbegreiflich hohen Gehalts an Gasen

(1) Compt. rend. 94, 405. — (2) Anal. 1882, 8, 47, 102. — (3) Chem. News 46, 201. — (4) Vgl. JB. f. 1864, 893.

[E]rsterer giebt 206 Kubikzoll N in der Gallone = 7430 ccm [i]n 10 Litern, Letzterer sogar 504 Kubikzoll N in der Gallone = [1]8175 ccm in 10 Litern an) auf Rechnungsfehlern beruhen. — Die [A]nalyse des Absatzes der Quelle ergab, dafs derselbe im Wesent[lic]hen ein Wad ist; von seinen selteneren Bestandtheilen ist [M]olybdän bisher noch nicht in Quellabsätzen oder Quellen nach[ge]wiesen:

MnO_2	$BaSO_4$	PbO	CuO	MO_2	CoO	Fe_2O_3 Al_2O_3	ZnO
80,32	1,08	0,15	0,07	0,02	0,30	1,36	0,46.

BaO	CaO	SrO	MgO	CO_2	P_2O_5	H_2O	Summe
0,79	5,31	Spur	3,18	3,23	0,01	3,93	100,21.

Derselbe (1) untersuchte ferner das Wasser der *Or[cha]rd Alaunquelle (Orchard Alum Spring)*, 8 km von Buxton [en]tfernt, einer verlassenen Kohlengrube entspringend. Das [du]rch den hohen Gehalt an Eisensalzen röthliche Wasser wird [vo]n dem Landvolk als Heilquelle benutzt.

A. Originalzahlen: Grains in der Gallone. — Umgerechnet: g in 10 l.

	$Fe_2S_3O_{12}$	Fe_2O_3	$Al_2S_3O_{12}$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$FeSO_4$	Na_2SO_4
A.	174,426	6,275	72,908	21,055	14,381	1,596	0,537
B.	24,918	0,897	10,416	3,008	2,054	0,228	0,077.

	K_2SO_4	$AlPO_4$	KCl	NH_4Cl	KNO_3	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
A.	0,822	0,456	0,282	0,125	0,170	5,776	298,809	1,00351
B.	0,117	0,065	0,040	0,018	0,024	0,825	42,687	—

C. Schmidt (2) unterwarf die Soole aus neun Bohrbrunnen [de]r *Saline Nowo-Ussolje*, am rechten Ufer der Kama, 26 km [sü]dlich von Ssolikamsk, 59°26′ nördlicher Breite und 56°42′ öst[lic]her Länge von Greenwich, Gouvernement Perm, der Analyse:

In 100 Theilen:

$CaSO_4$	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	$MgCl_2$	$MgBr_2$	Summe	Sp. Gew.	Tiefe[1])
0,5110	0,0102	0,1160	10,8383	0,3686	0,0070	11,8511	1,0892	107
0,5828	0,0102	0,0348	11,1144	0,3029	0,0071	12,0522	1,0901	142
0,6361	0,0144	0,0124	15,8264	0,3761	0,0100	16,8754	1,1275	162
0,5219	0,0151	0,0909	16,6910	0,3746	0,0106	17,7041	1,1343	156

[1]) Der Bohrbrunnen in m.

(1) Chem. News **46**, 226. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 210; [a]. Zeitschr. Pharm. **21**, 831.

	$CaSO_4$	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	$MgCl_2$	$MgBr_2$	Summe	Sp.Gew.	T
5.	0,4370	0,0177[2])	0,0335[3])	23,6057	0,3346	0,0148	24,4433	1,1885	1
6.	0,4182	0,0214	0,1635	24,0392	0,5058	0,0152	25,1633	1,1935	1
7.	0,4454	0,0218	0,0775	24,7091	0,4082	0,0152	25,6773	1,1979	1
8.	0,4491	0,0218	0,0586	24,8423	0,2986	0,0152	25,6857	1,1980	1
9.	0,1992	0,0220	0,1830	25,3198	0,3603	0,0159	26,1002	1,2024	1

[1]) Der Bohrbrunnen in m. — [2]) KCl. — [3]) $CaCl_2$.

Derselbe (1) analysirte ferner das Wasser von in der *Kara-Kum-Sandwüste* zwischen dem Fort Irgis (48 nördlicher Breite, 61°14′ östlicher Länge von Greenwich) und Poststation Karatugai (45°41′ nördlicher Breite, 63°53′ östli Länge von Greenwich) gelegenen Brunnen.

1. Brunnen *Murun-Kuduk* (46°45′ nördlicher Breite, 62°32′ östlicher L von Greenwich). — 2. Brunnen *Burmasch*. — 3. Flüfschen *Aschtche*- Nebenflufs des Irgis. — 4. Brunnen *Kara-Bulak*, zwischen Dschalawli Ssarü-Ssai-Bulak. — 5. Brunnen *Ssarü-Ssai-Bulak*, zwischen Terekli Tschit-Irgis.

g in 1 000 000 g (1 cbm).

	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	NaHS[1])	$Na_2C_2O_5$	CaC_2O_5	MgC_2O_5	Summe	X[2])	Sp. (
1.	85,9	365,2	315,2	2,7	750,9	113,7	55,0	1688,6	n. best.	1,0(
2.	135,3	391,4	316,6	33,1	431,2	381,6	202,6	1891,8	102,1	1,0(
3.	42,3	423,3	711,8	23,1	125,4	113,7	55,4	1495,0	43,0	1,0(
4.	26,3	614,0	15,5	11,2	96,4	314,2	69,4	1147,0	63,3	1,00
5.	27,2	709,5	118,8[3])	47,1[4])	—	437,2[5])	61,4	1401,2	112,3	1,0(

[1]) Wohl sicher Product, in Folge langen — 1½jährigen — Transports durch setzung der organischen Substanzen (Diatomeen reichlichst in den Sedimenten) entsta wie denn auch in Nr. 1, dem an NaHS ärmsten Wasser, die Diatomeen noch frisch lebenskräftig, in den übrigen Proben aber abgestorben waren. — [2]) Sediment (Schwefel Diatomeen u. s. w.) bei 120° getrocknet. — [3]) $MgCl_2$. — [4]) CaH_2S_2. — [5]) $CaSO_4$.

Derselbe (2) untersuchte weiter das Wasser zweie 4755 (A) und 4877 m Meereshöhe (B) am Südabhange des T *la-Gipfels*, Tibet, entspringenden Thermen. Die Analyse Quelle B ist weniger zuverlässig, weil das Wasser nach Z sprengung der ursprünglichen Flasche durch starke Win kälte umgefüllt werden mufste.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 250. — (2) N. Petersb. Acad. B **28**, 9; Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 62.

In 1000 Theilen :

	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaHS [1]	NaCl	$Na_2C_2O_5$
A.	0,0612	0,0819	0,0038	0,0177	0,3778
B	0,0294	0,1178	0,0207	—	—
	$CaCl_2$	$CaSO_4$	CaC_2O_5	MgC_2O_5	FeC_2O_5
A.	—	—	0,5056	0,1030	0,0018
B.	0,0244	0,1224	0,7238	0,0154	0,0022
	SiO_2	B_2O_3	Summe	Spec. Gew.	Temp.
A.	0,0321	Spur	1,1849	1,00113	52°
B.	0,0199	Spur	1,0760	1,00095	52°.

[1]) Möglicherweise erst während des Transports durch den reducirenden Einfluſs der Korke gebildet.

Nach R. Romanis (1) enthält ein als Heilquelle stark benutztes Quellwasser aus *Amherst*, Britisch Burmah, Hinterindien :

g in 10 l :

$CaCO_3$	K_2CO_3	Na_2CO_3	$MgCO_3$	$CaSiO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3	Summe
10,926	0,578	0,270	0,232	0,311	0,128	12,446.

Derselbe (2) untersucht allmonatlich das Wasser der Leitung der Stadt *Rangoon* auf den Gehalt an organischer Substanz. Als Reservoir dient ein künstlicher See, der sich während der Regenzeit (Juni bis October) füllt, in der Zwischenzeit mit Vegetation überzieht.

C. Ochsenius (3) veröffentlichte die Analyse eines zum Baden benutzten warmen (35 bis 40°) Schwefelwassers aus der Nähe von *Salt Lake City*, Utah. Die 0,6286 Proc. betragenden festen Bestandtheile bestehen aus :

$CaCO_3$ $MgCO_3$	FeO	CaO	MgO	Na_2O	SO_3	Cl	Summe
2,92	0,49	6,62	4,50	34,96	8,54	41,97	100.

Auſserdem Schwefelwasserstoff und freie Kohlensäure.

Die Reproduction der Analyse eines schwachen Säuerlings aus Utah unterlassen wir wegen für uns uncorrigirbarer Fehler.

Aillaud (4) begutachtete zwei Brunnenwässer, die bestimmt sind, den Bedarf der Arbeiter am *Panama*kanale zu decken. Die Brunnen liegen bei dem Dorfe *Emperador*, 50 und 51 km vom Nordende des Kanals entfernt. Der eine (A), 10 m

(1) Chem. News **45**, 158. — (2) Chem. News **46**, 187. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **34**, 865. — (4) Compt. rend. **95**, 104.

tief, liefert in der trockenen Jahreszeit sehr wenig Wasser, das widerlich riecht; der andere (B) dagegen, 51 m tief, füllte sich rasch 3 bis 4 m hoch, so dafs man hofft, auch während der trockenen Jahreszeit ein gutes, sich erneuerndes Wasser zu erhalten.

g im l :

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	K_2SO_4	$CaCl_2$	$MgCl_2$
A.	0,074	0,035	0,003	0,046	Spur	—	—	0,057
B.	0,011	0,006	0,002	0,012	0,023	0,019	0,027	0,045

	NaCl	KCl	$CaFl_2$	SiO_2	Al_2O_3	X [1])	Y [2])	Summe
A.	0,046	0,011	0,004	0,041	0,020	0,012	—	0,349
B.	0,095	—	Spur	0,009	0,011	0,008	0,012	0,280.

[1]) Organische Substanzen. — [2]) Verlust.

In B. aufserdem Spuren von Phosphorsäure.

Boussingault (1) analysirte das Wasser einer Quelle zu *Coconuco*, Provinz Popayan, Stadt Cauca, Columbien :

g im l :

Na_2SO_4	NaCl	$Na_2C_2O_5$	$CaCO_3$ $MnCO_3$	SiO_2	Summe
3,89	2,75	0,69	0,10	Spur	7,43.

Temp. = 73°.

Die die Quelle umgebenden Felsblöcke werden durch einen Absatz überzogen und cementirt, der im Innern weifs ist, äufserlich aber schwarz, offenbar durch eine Oxydation des Mangancarbonats zu Mangandioxyd. Eine Analyse des noch weifsen Absatzes ergab :

$CaCO_3$	$MnCO_3$	$MgCO_3$	Na_2SO_4 NaCl	Summe
74,2	21,0	4,0	1,0	100,2.

Boussingault vergleicht diesen schwarzen Ueberzug mit dem ebenfalls manganhaltigen, der auf vielen Graniten, Gneifsen und Hornblendegesteinen der alten und neuen Welt, namentlich auch an den Fällen des Orinoco beobachtet wird, sowie mit den Manganknollen auf dem Grunde des Meeres.

(1) Compt. rend. **95**, 318 und 368; Ann. chim. phys. [5] **27**, 289.

Meteoriten.

A. v. Lasaulx (1) fügte Seinen früheren (2) Untersuchungen *angeblich meteorischen Staubes* diejenige eines von A. Stübel auf einem Schiffe unter $31^1/_2{}^0$ nördlicher Breite und $16^1/_2{}^0$ westlicher Länge den 27. Juli 1863 gesammelten bei. Auch hier ergaben sich ausschliefslich terrestrische Bestandtheile : Kalkspath, Quarz, Glimmer, Augit, Feldspath (?), Turmalin, Thon, Kohlenwasserstoffe, Diatomeen. Metallisch aussehende Partikel konnten zweifellos als Magneteisen bestimmt und die Abwesenheit gediegenen Eisens eben so sicher constatirt werden. Wie Lasaulx citirt, vermochte auch P. Palmieri in einem am 25. Februar 1879 zu Portici, Italien, niedergefallenen Staubregen nur Magneteisen, kein gediegenes Eisen nachzuweisen.

O. Hahn (3) berichtete nach Augenzeugen über zwei Erscheinungen, die Er auf *Gallertmeteoritenfälle* bezieht. Da die Zeugenaussagen aus dem Jahre 1881 stammen, sich aber auf Vorgänge des Jahres 1848 beziehen, so dürften sie für die meisten Leser weniger Glaubwürdigkeit besitzen, als für den Verfasser.

J. W. Mallet (4) bestimmte ein *angebliches Meteoreisen* von Augusta County, Virginia, nach den Resultaten der von W. H. Seamon ausgeführten Analyse als *technisches Product*.

Ueber Bronzit aus dem Meteoriten von Rittersgrün siehe oben (5).

E. Döll (6) berichtete über den Meteoritenfall von *Mocs*, Siebenbürgen. Der Fall ereignete sich in derselben Längenzone, für welche Döll früher (7) schon 14 Localitäten angeführt hatte, denen nun aufser Mocs (1882. Februar 3. 24°2′

(1) Separatabdruck aus Sitzungsber. der Niederrhein. Ges. für Natur- und Heilkunde. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1538. — (3) Württemb. Jahresh. **38**, 85. — (4) Chem. News **46**, 205. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1557. — (6) Jahrb. geol. Reichsanst. **32**, 421; Verh. geol. Reichsanst. 1882, 159. — (7) Vgl. JB. f. 1878, 1318.

östliche Länge von Greenwich) noch *Zsadany* (1875. März
21°18′) beigefügt werden. Ausführlicher bespricht Döll
Eindrücke dieser und anderer Meteoriten, die in sechs Klas
gebracht werden, je nachdem sie 1. schon bei der Bildung e
standene Eindrücke des Olivins, Enstatits u. s. w. in das Ei
darstellen, 2. der Structur des Eisens entsprechen, 3. dur
Herausfallen oder Auswittern einzelner Fragmente, 4. dur
Einbohrungen beim Durchschneiden der Widerstand leistend
Luft, 5. durch Ausschmelzen, 6. durch Aussprengungen verurs
sind. Im letzteren Falle braucht nicht der Stofs gerade i
demjenigen Punkte erfolgt zu sein, wo die Absprengung be
achtet wird. Ferner werden die Formen der Meteoriten v
Mocs an der Hand von 33 Figuren besprochen (im Gan
kamen etwa 1000 Steine mit einem Gesammtgewicht von b
115 kg zur Untersuchung). Trotz aller Verschiedenheit l
sich doch für alle ein gerades fünfseitiges Prisma als Gru
gestalt annehmen, mögen sie „keilförmig, pyramidenförmig o
verschiedenartig abgerundet sein". Die Frage nach der Ursa
wird offen gelassen. Endlich werden die Spuren einer Rotati
die sich an einzelnen Steinen nachweisen lassen, näher l
sprochen. — A. Koch's (1) Beschreibung desselben Falles e
nehmen wir die Notizen, dafs der gröfste der aufgefunden
Steine 35,70 kg wog, dafs die Schmelzrinde 0,3 bis 0,6 mm di
ist und dafs sich die mineralogische Zusammensetzung auf 9
Proc. Silicate, 2,5 Proc. Nickeleisen und 0,7 Proc. Magnetk
schätzen läfst. Die Bestimmung des spec. Gewichts ergab 3,6
unter Alkohol, 3,609 unter Wasser, eine Differenz, die dur
eine schnelle Oxydation des Nickeleisens erklärt wird. —
Tschermak (2) schilderte den mineralogischen Befund näh
und weist Olivin, Enstatit, Bronzit, Diopsid und (zum erst
Male deutlich erkennbar in einem Meteoriten) einen nach sein
optischen Verhalten sehr kalkreichen Plagioklas nach. D
Eisen ist in kleineren Körnern und Kügelchen, aber auch

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 85, 116. — (2) Wien. Acad. B
1. Abth.) 85, 195.

n bis zu 8 mm Gröfse im Meteoriten enthalten, der Magnet-
n Körnern, welche sich gewöhnlich in der Nähe des Eisens
zahlreicher einstellen. Ferner war noch ein schwarzer,
ifig aber nicht näher bestimmbarer Bestandtheil vorhanden.
ındere Meteorite, so werden auch diese an der Luft gelb
raun gefleckt. Die Ursache kann aber kein Chloreisen
la selbst stark gefleckte Stücke nicht auf Chlor reagirten.
ıtet werden auch diese Meteoriten (1) als Tuffgebilde, die
Zerstäubung der im dünnflüssigen Zustande ausgestofsenen
e entstanden sind. Das langsamer erhärtende Eisen, sowie
agnetkies, verloren meist ihre Kugelgestalt und schmiegten
en schon harten Formen der Silicate an. Die schwarzen
und gangartigen Ausfüllungen, welche die Meteoriten
etzen, weisen auf spätere Zerklüftungen durch Gase
Dämpfe hin bei einer Temperatur, bei welcher Eisen und
tkies umgeschmolzen wurden und auf den Kluftspalten
erhärteten. — A. Brezina (2) bespricht gleichfalls
Meteoriten. Eine nähere Untersuchung der Schmelzrinde
r sich meist drei, mitunter vier Schichten unterscheiden
) und der Adern bringt Ihn zur Annahme, dafs diese
als Infiltrationen geschmolzener Massen anzusehen sind,
n wesentlich als Ausscheidungen von Eisen oder Eisen-
n aus der feinkörnigen Grundmasse". — F. v. Hauer (3),
erbich (4), A. Brezina (5) geben weitere Notizen über
ı Meteoritenfall.

V. Flight (6) beschreibt zwei *englische* Meteoriten. Der
ein Eisen (7), fiel am 20. April 1876 bei *Rowton* unweit
ngton, Shropshire, in ein Torfmoor, in das er 45 cm tief

) Vgl. JB. f. 1878, 1316. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **85**, 335.
Verh. geol. Reichsanst. 1882, 77. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1882,
(5) Verh. geol. Reichsanst. 1882, 78. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **33**,
d 346. — (7) Das zweite Eisen, welches neben acht Steinen aus Grofs-
sien stammt. Interessant ist die Notiz, dafs unter den mehr als 300
riten des British Museum sich nur gegen 100 Eisen befinden und unter
en nur 7, deren Fallzeit bekannt ist.

einschlug. Eine Kruste von Magneteisen war an der Stelle, der Meteorit die Erde berührte, theilweise abgesprungen. sprünglich wog er $7^3/_4$ Pfund (3,48 kg) und enthält neben e Spur von Kupfer 91,046 Proc. Eisen, 8,582 Proc. Nickel 0,371 Proc. Kobalt. Die Gase, welche das 6,38fache Volu des Eisens lieferten, waren wie folgt zusammengesetzt :

CO_2	H	CO	N	Summe
5,155	77,778	7,345	9,722	100.

Ein Troilitaggregat, vollkommen unmagnetisch und mit et Graphit überzogen, ergab 36,073 Proc. Schwefel (die Formel I erfordert 36,36 Proc.). — Der andere Meteorit, der am 14. M 1881 bei *Middlesbrough*, Yorkshire, fiel, bestand aus 54,315 P löslicher Silicate (Olivin der Formel R_2SiO_4, worin R = $^1/_3$ + $^2/_3$ Mg), 36,306 Proc. unlösliche Silicate (Bronzit und Labra und 9,379 Proc. Nickeleisen (76,99 Proc. Fe, 21,32 Proc. Ni 1,69 Proc. Co). Der Stein wog 3 Pfund $8^1/_4$ Unze (1,6 kg), h die Form einer Pyramide von 16 cm Länge, 12,5 cm Breite 7,5 cm Höhe und war mit einer fast ganz unverletzten Kr von ungewöhnlicher Dicke überzogen. Aus dem Umsta dafs der Stein 28 cm tief in den Boden einschlug, und aus c trolirenden Versuchen schlofs Herschel auf eine Geschwin keit von 124 in der Secunde für den Moment des Aufschlag

E. Divers (1) bespricht zwei vermuthlich vor etwa Jahren in der japanischen Provinz *Hizen* niedergefallene Me riten. Im Gewichte von 5,6 und 4,6 kg bilden sie unre mäfsige quadratische Pyramiden mit abgerundeten Ecken, s umrindet und innerlich grau, porös und erdig mit zahlrei Eisenflimmern und einzelnen Schwefeleisenpartikeln. Die Shimidzu ausgeführte Analyse des kleineren Steines läfst auf 17,43 Proc. Nickeleisen, 5,91 Proc. Schwefeleisen, 3 Proc. lösliches Silicat, 43,16 Proc. unlösliches Silicat und (Proc. Chromeisen beziehen :

(1) Chem. News 45, 216.

Fe	Ni	Co	Mn	Sn	Cu	FeS	$FeCr_2O_4$	P_2O_5	SiO_2
15,35	1,75	Spur	0,18	0,15	Spur	5,91	0,61	0,34	36,75
MgO	FeO	CaO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MnO	NiO	Summe	Sp. Gew.
23,36	8,64	1,94	1,89	0,97	0,16	0,51	0,30	99,01 [1])	3,62 [2]).

[1]) Die Summirung ergiebt vielmehr 98,81. F. N. — [2]) Wegen der Porosität etwas zu niedrig.

St. Meunier (1) giebt eine von derjenigen Smith' (2) nicht unwesentlich abweichende Beschreibung des Meteoriten von *Estherville*, Iowa. Hiernach ist der Stein denjenigen von Logrono und der Sierra de Chaco, Bolivien, am ähnlichsten, von welchen der letztere auch Smith' *Peckhamit* zu enthalten scheint, den aber Meunier als eine lagenweise Verwachsung von Bronzit und Olivin deutet. Aufser den beiden genannten Mineralien wird noch Magnetkies, Magneteisen, Schreibersit und Nickeleisen bestimmt, übrigens aber auf die grofse Verschiedenheit der einzelnen Stücke desselben Falles, von denen einige fast reines Eisen sind, hingewiesen.

A. Brezina (3) behandelte die Meteoreisenmassen der mexikanischen Wüste *Bolson de Mapini*, die, unter verschiedenen Namen (*Santa Rosa*, *Bonanza*, *Cohahuila*, *Hacienda di Venagas* u. s. w.) beschrieben, mit ihrem Gesammtgewicht von etwa 4500 kg einem einzigen Falle angehören dürften. Während bislang das nach der Formel FeS zusammengesetzte Schwefeleisen, *Troilit*, der Meteoreisen nur derb bekannt war und sich das Schwefeleisen der Steinmeteoriten krystallographisch mit *Magnetkies* identificiren liefs, ohne chemisch untersucht zu sein, fand Brezina in diesem Eisen gesetzmäfsig mit *Daubréelith* verwachsene Krystalle von Troilit, die sich als 2P . 0P deuten liefsen, wenn man für die hexagonale Grundpyramide a : c = 1 : 0,870 annimmt. Es würde hiernach Troilit mit Magnetkies isomorph sein, woraus als wahrscheinlich geschlossen werden kann, dafs auch das Schwefeleisen der Steinmeteoriten Troilit und kein Magnetkies ist. Das untersuchte Eisen zeigt die

(1) Compt. rend. 94, 1659. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1541. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 82, 473.

Reichenbach'schen Lamellen besonders deutlich, zudem, namentlich leicht angeätzt, um dieselben herum einen Hof von körnig abgesondertem Material. Endlich waren eigenthümliche Eisencylinder von etwa 6 mm Durchmesser zu beobachten, deren Mantelfläche sich schon ungeätzt, deutlicher geätzt, von dem übrigen Eisen abhebt.

H. Becquerel (1) bestätigt J. L. Smith' (2) Beobachtung hinsichtlich der Verstärkung der magnetischen Kraft des Eisens von *Santa Catharina* durch Glühen. Dasselbe nimmt nach Seinen Messungen geglüht etwa zwanzigmal mehr Magnetismus auf, als vorher, kommt dem weichen Eisen fast gleich und behält diese höhere Capacität für Magnetismus auch nach Rothgluth und Ablöschen. Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der Prüfung eines kleinen, galvanisch niedergeschlagenen Nickelcylinders. Becquerel schliefst aus dem Verhalten auf eine Bildung des Catharinaeisens unter nicht wesentlich erhöhter Temperatur. J. L. Smith (3) verspricht in einer beigegebenen Notiz weitere Untersuchungen über den Ursprung des betreffenden Eisens.

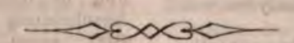
S. Meunier (4) bestreitete in weiterem Verfolge älterer (5) Untersuchungen die oft behauptete Identität zwischen dem Pallaseisen und demjenigen von *Atacama* und zwar liegt der Hauptunterschied in der Beschaffenheit der unmetallischen Beimengungen, die bei ersterem aus Olivin, bei letzterem aus einem dem Olivinfels verwandten Aggregate von 85,2 Proc. Olivin, 9,0 Proc. Enstatit, 4,0 Proc. Schreibersit, 1,2 Proc. Chromeisen, 0,1 Proc. Anorthit und 0,5 Proc. Magnetkies bestehen.

W. Flight (6) berichtet über das Meteoreisen von *Cranbourne* bei Melbourne, Australien (7). Bekannt sind zwei Stücke, die in einer Entfernung von 5,8 km gefunden wurden, deren gröfseres, gegen 3500 kg schwer, mit seinem etwa 1,5 m betragen-

(1) Sill. Am. J. [3] **23**, 229; Compt. rend. **93**, 794. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1458. — (3) Sill. Am. J. [3] **23**, 232. — (4) Compt. rend. **95**, 1384. — (5) Vgl. JB. f. 1872, 1193. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 343. — (7) Vgl. JB. f. 1869, 1304; f. 1862, 823; f. 1861, 1124.

den gröfsten Durchmesser genau nordsüdlich orientirt war. Ursprünglich für 20 Mark angekauft, kam es durch Schenkung in das Londoner British Museum. Das kleinere Stück, einige Centner schwer und für 6000 Mark angekauft, blieb in Australien. Das Londoner Eisen hat gar keine Silicatbeimengungen, enthält keinen gebundenen Kohlenstoff, 7 bis 9 Proc. Nickel, etwas Kobalt, Silicium und Kupfer. Glänzende quadratische Prismen, etwa 1 Proc. der Gesammtmasse bildend, sind Rhabdit der Formel $(Fe_4Ni_3)P$, während beim Auflösen Schreibersit, $(Fe_2Ni)_7P$, zurückblieb und aufserdem in kleineren Mengen noch zwei Phosphorverbindungen, $(Fe_9Ni_9)P_2$ und $(Fe_7Ni_2)_8P$, beobachtet wurden. Ein Mineral in papierdünnen Blättchen dem Eisen eingelagert wird *Edmondsonit* genannt und auf die Formel Fe_5Ni_2 bezogen. In diesem, nicht in dem Schreibersit, erblickt Flight die Ursache der Aetzfiguren. Ferner kommen 1 bis 5 cm grofse Knollen von Troilit und solche von Graphit, 0,25 bis 0,30 Proc. Wasserstoff enthaltend, vor. An Gasen enthielt das Eisen das 3,59fache seines Volumens und zwar:

CO_2	CO	H	CH_4	N	Summe
0,12	31,88	45,79	4,55	17,66	100.



Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	„	Analyse.	Prüf.	„	Prüfung.
Anw.	„	Anwendung.	Pseudom.	„	Pseudomorphose.
Atomw.	„	Atomwärme.	Scheid.	„	Scheidung
Best.	„	Bestimmung.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Bestandth.	„	Bestandtheil.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Bild.	„	Bildung.	Spannkr.	„	Spannkraft.
chem.	„	chemisch.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. V.	„	specifisches Volum.
Dampfd.	„	Dampfdichte.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	therm.	„	thermisch.
Eig.	„	Eigenschaften.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Einw.	„	Einwirkung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Erf.	„	Erfindung.	Unters.	„	Untersuchung.
Erk.	„	Erkennung.	Verb.	„	Verbindung.
Erstp.	„	Erstarrungspunkt.	Verh.	„	Verhalten.
Gewg.	„	Gewinnung.	volumetr.	„	volumetrisch.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Wirk.	„	Wirkung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.	Zus.	„	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet). In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen ist : Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Für die *Schreibweise complicirter Formeln*, namentlich für *aromatische Verbindungen*, ist als Richtschnur in Erwägung genommen, dafs graphische Formeln namentlich aus praktischen Rücksichten allgemein zu vermeiden sind. Die sogenannten „Stellungen der Gruppen am Benzolkern" sind daher mittelst Ziffern in kleinen eckigen Klammern ([2] für die Ortho-, [3] für die Meta- und [4] für die Parastellung in Bezug auf [1]) angebracht und die Bindungsstriche thunlichst derart, dafs die ganze Formel linear bleibt; z. B. in der Formel für *p-Azosulfoxylbenzolphloroglucin* : $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}\text{-}N_{[1]}=N\text{-}C_6H_2(OH)_3$ beziehungsweise für *Diamidotriphenylmethan* : $C_6H_5C\equiv[(C_6H_4N=CHC_6H_5)_2H]$.



Druck von Wilhelm Keller in Giessen.

